



**Cátia João Borges Silva**

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

## **Efeito da velocidade de polimerização na eficiência de PDLCs**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia  
Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Doutor João Carlos da Silva Barbosa  
Sotomayor, DQ-FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria Madalena Alves Campos de Sousa Dionísio  
Andrade

Arguente: Prof. Doutora Ana Maria Martelo Ramos



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Novembro 2011**



UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA



Departamento de Química

## **Efeito da velocidade de polimerização na eficiência de PDLCs**

Por:

**Cátia João Borges Silva**

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obter o Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Sob orientação:

**Prof. João Carlos da Silva Barbosa Sotomayor**

Lisboa

Novembro de 2011

Copyright© Cátia João Borges Silva, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

## Agradecimentos

São várias as pessoas cuja colaboração e apoio tornaram possível a concretização deste trabalho.

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, ao meu orientador Professor Doutor João Sotomayor, não só pela oportunidade de fazer este trabalho, como por todo o apoio e atenção demonstrados, pela disponibilidade no esclarecimento de dúvidas e sobretudo pelos desafios propostos que me obrigaram a crescer e a superar-me. A sua amizade e optimismo foram fundamentais para este trabalho.

À Professora Teresa Cidade e ao Professor Luís Pinto pelos ensaios de viscosidade realizados.

Ao Professor Rui Silva e à Engenheira Isabel Nogueira pelas análises de microscopia electrónica de varrimento.

Aos meus colegas com quem partilhei o laboratório 415, obrigada por todo o apoio, pela boa disposição e por me terem recebido tão bem. Um obrigada especial à Ana Mouquinho pela ajuda prestada na realização de ensaios, no esclarecimento de algumas dúvidas e pelo incentivo.

Ao meu coleguinha Carlos, por toda a ajuda na elaboração de alguns ensaios mas, acima de tudo pela amizade e companheirismo durante estes meses de trabalho.

A meus amigos FCTenses, que tive o privilégio de conhecer e conviver durante o meu percurso académico, um obrigada pela paciência, pelo carinho e compreensão que sempre me deram. Aos restantes amigos por acreditarem em mim, pela força e por me darem coragem para continuar sempre.

Aos meus pais e irmãos, um muito obrigada pela paciência, dedicação, apoio e pela confiança que depositaram em mim.

Por último, o mais importante obrigada ao Pedro, que esteve sempre ao meu lado com palavras de apoio e incentivo, mesmo nos momentos mais complicados. Sem o teu amor e dedicação nunca teria conseguido!

A todos um sincero Muito Obrigada!

Este trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia, através do  
Projecto PTDC/CTM/69145/2006

## Resumo

Os PDLCs são um material compósito formado por cristal líquido disperso numa matriz polimérica, actualmente utilizado em diversas tecnologias electro-ópticas.

Com vista à optimização das suas propriedades electro-ópticas, neste trabalho foram preparados filmes de PDLC pelo método de separação de fases induzida por polimerização, com vista a potenciais aplicações em janelas de transparência regulável.

Os filmes foram preparados a partir de uma mistura homogénea de cristal líquido nemático E7 comercializado pela *MERCK* e monómeros acrilato e diacrilato, nomeadamente PPGA e PEGDA. O processo de polimerização foi efectuado termicamente com o iniciador AIBN, a uma gama de temperaturas compreendida entre 55 e 90 °C e fotoquimicamente com os iniciadores DMPA e XDT, para diferentes intensidades de luz.

Foi comparado e discutido a influência da velocidade de polimerização na morfologia da matriz polimérica e no tamanho dos domínios de cristal líquido formados e determinada a constante cinética aparente,  $k_{ap}$ , associada ao mecanismo radicalar livre, assumindo-se que a sua dependência com a temperatura segue a equação de Arrhenius.

Estudou-se ainda a opacidade/transparência dos filmes de PDLC, medindo-se a tensão eléctrica necessária para a comutação entre os estados desligado/ligado. A polimerização foi seguida por FTIR (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier) e os PDLCs produzidos foram caracterizados pelas seguintes técnicas de análise: POM (microscopia de luz polarizada), SEM (microscopia electrónica de varrimento) e propriedades electro-ópticas. Pelo estudo electro-óptico realizado verificou-se que os PDLCs preparados a partir do monómero PEGDA apresentam efeito de memória permanente, independentemente do tipo de polimerização, e os compósitos de PPGA não apresentam resposta electro-óptica.

## Palavras-Chave

Cristal líquido

Cristal líquido disperso numa matriz polimérica

Cinética de polimerização

Efeito de memória





## Abstract

PDLCs are a composite material formed by dispersed liquid crystal in a polymeric matrix, mainly used in several electro-optical technologies.

In order to optimize their electro-optical properties, in this work PDLCs films were prepared by polymerization-induced phase separation technique, in order to potential applications such as switchable windows.

The films were prepared from a homogeneous mixture of nematic liquid crystal E7 commercialized by *Merck* and acrylate and diacrylate monomers, such as PPGA and PEGDA. The polymerization process was carried out thermally with AIBN initiator, at a temperature range between 55 and 90 °C and photochemically with the initiators DMPA and XDT, at different light intensities.

The influence of the polymerization rate on the morphology of the polymeric matrix and size of the formed liquid crystal domains was compared and discussed. Also, the apparent kinetic constant,  $k_{ap}$ , associated with free radical mechanism was determined, assuming that their dependence with temperature follows the Arrhenius equation.

The opacity/transparency of the PDLC films was also studied, by measuring the necessary voltage for switching between the states OFF/ON. The polymerization was followed by FTIR (Fourier Transform Infrared) and the produced PDLCs were characterized by the following analytical techniques: POM (Polarized Optical Microscopy), SEM (Scanning Electronic Microscopy) and electro-optical properties.

By the conducted electro-optical studies, the PDLCs prepared from PEGDA show a permanent memory effect, approximately 70%, when thermally polymerized and 56% when photochemically polymerized. The PPGA composites have no electro-optical response.

## Key-Words

Liquid crystal

Polymer-dispersed liquid crystal

Polymerization kinetics

Memory Effect



## Índice Geral

Agradecimentos.....	V
Resumo .....	VII
Abstract .....	IX
Índice Geral .....	XI
Índice de Figuras .....	XV
Índice de Tabelas .....	XIX
Abreviaturas e Siglas .....	XXI
Enquadramento e Objectivos .....	XXIII
1 Introdução .....	1
1.1 A descoberta dos cristais líquidos.....	1
1.2 O cristal líquido.....	1
1.2.1 Cristal Líquido Termotrópico.....	3
1.2.2 Fases dos cristais líquidos calamíticos .....	6
1.3 Propriedades dos cristais líquidos .....	8
1.3.1 Anisotropia Óptica (Birrefringência) .....	9
1.3.2 Cristal líquido num campo eléctrico .....	11
1.4 Cristal Líquido disperso numa matriz polimérica .....	12
1.5 Preparação de um PDLC.....	14
1.5.1 Morfologia de um PDLC .....	15
1.5.2 Cinética de polimerização.....	18
1.6 Efeito de histerese.....	21
1.6.1 Efeito de memória permanente.....	23
1.7 Aplicações de PDLCs .....	24
2 Materiais e Métodos .....	27
2.1 Materiais.....	27
2.1.1 Monómeros .....	27
2.1.2 Iniciadores .....	28

2.1.3	Cristal Líquido (E7) .....	30
2.1.4	Células .....	31
2.2	Métodos.....	31
2.2.1	Preparação das amostras para o estudo cinético .....	31
2.2.2	Preparação das amostras de PDLC .....	32
2.2.3	Polimerização .....	32
2.3	Métodos analíticos.....	35
2.3.1	Espectroscopia FTIR ( <i>Fourier Transform Infrared</i> ).....	35
2.3.2	Estudos Electro-ópticos .....	36
2.3.3	Microscópio de Luz Polarizada ( <i>Polarized Optical Microscopy</i> , POM) ...	38
2.3.4	Microscopia Electrónica de Varrimento ( <i>Scanning Electronic Microscopy</i> , SEM) 40	
3	Resultados Experimentais e Discussão.....	41
3.1	Temperatura de transição nemático - isotrópico .....	41
3.2	Estudo cinético .....	44
3.2.1	Polimerização Térmica .....	44
3.2.2	Determinação dos parâmetros cinéticos .....	52
3.2.3	Polimerização Fotoquímica.....	57
3.2.4	Determinação dos parâmetros cinéticos .....	64
3.3	Estudos electro-ópticos dos PDLCs.....	68
3.3.1	PDLCs preparados termicamente através de PIPS .....	69
3.3.2	PDLCs preparados fotoquimicamente através de PIPS .....	77
4	Conclusões e Trabalhos Futuros .....	85
5	Bibliografia .....	87
6	Anexos .....	A
6.1	Anexo I .....	A
6.2	Anexo II .....	C
6.3	Anexo III .....	D
6.4	Anexo IV .....	F

6.6	Anexo V .....	K
-----	---------------	---



## Índice de Figuras

Figura 1.1: Esquema representativo dos estados da matéria de acordo com a temperatura .....	2
Figura 1.2: Classificação dos cristais líquidos .....	3
Figura 1.3: Esquema representativo da estrutura geral de um cristal líquido calamítico (R1 e R2 são estruturas anelares, L grupo ligante e C>>B).....	4
Figura 1.4: Classificação das fases dos cristais líquidos calamíticos .....	6
Figura 1.5: Esquema representativo do director na fase nemática.....	7
Figura 1.6: Esquema representativo do director na fase esmética: a) Tipo S <sub>A</sub> ; b) Tipo S <sub>C</sub> .....	8
Figura 1.7: Estrutura molecular típica de um cristal líquido calamítico (5CB) .....	9
Figura 1.8: Luz através de um material birrefringente, divisão em dois feixes polarizados .....	10
Figura 1.9: Interação de um campo eléctrico externo com uma molécula de CL.....	12
Figura 1.10: Representação de um filme de PDLC. Micro-domínios de CL inseridos na matriz polimérica dão origem a uma forte dispersão da luz. A reorientação das moléculas de CL por aplicação de um campo eléctrico origina um estado transparente .....	13
Figura 1.11: Imagem POM de separação de fases .....	14
Figura 1.12: Imagem SEM da morfologia <i>Swiss Cheese</i> .....	16
Figura 1.13: Configurações mais comuns da molécula de CL no interior do micro-domínio .....	16
Figura 1.14: Imagem SEM da morfologia <i>Polymer Ball</i> .....	17
Figura 1.15: Etapa de iniciação do mecanismo radicalar livre .....	19
Figura 1.16: Etapa de propagação do mecanismo radicalar livre .....	19
Figura 1.17: Etapa de terminação do mecanismo radicalar livre .....	20
Figura 1.18: Propriedades electro-ópticas de um filme de PDLC: a) com efeito de histerese; b) sem efeito de histerese .....	22
Figura 1.19: Comutação entre o estado desligado/ligado de um filme de PDLC .....	23
Figura 1.20: Efeito de memória permanente de um filme de PDLC.....	24
Figura 1.21: Aplicações de PDLCs .....	25
Figura 1.22: Esquema representativo da escrita digital.....	26
Figura 2.1: Decomposição térmica do iniciador AIBN .....	28
Figura 2.2: Mecanismo de polimerização do XDT .....	29
Figura 2.3: Mecanismo de polimerização do DMPA.....	30

Figura 2.4: Célula de ITO.....	31
Figura 2.5: Mecanismo reaccional de polimerização radicalar livre.....	32
Figura 2.6: Estufa para polimerização térmica .....	33
Figura 2.7: Equipamento para polimerização fotoquímica.....	34
Figura 2.8: Processo de análise de uma amostra por espectroscopia FTIR.....	35
Figura 2.9: Montagem experimental para os estudos electro-ópticos.....	37
Figura 2.10: Esquema de funcionamento do POM.....	39
Figura 3.1: Espectro de FTIR do PPGA (1% AIBN) polimerizado termicamente a 55 °C .....	45
Figura 3.2: Espectro de FTIR do PEGDA (1% AIBN) polimerizado termicamente a 55 °C .....	45
Figura 3.3: Conversão do PPGA (1% AIBN) e do PEGDA (1% AIBN) a 55 °C .....	47
Figura 3.4: Conversão do PPGA (1% AIBN) e do PEGDA (1% AIBN) a 65 °C .....	48
Figura 3.5: Conversão do PPGA (1% AIBN) e do PEGDA (1% AIBN) a 80 °C .....	49
Figura 3.6: Conversão do PPGA (1% AIBN) e do PEGDA (1% AIBN) a 90 °C .....	50
Figura 3.7: Conversão do PEGDA (1% AIBN) a 55 °C, a 65 °C, a 80°C e a 90 °C .....	51
Figura 3.8: Variação da conversão em função da temperatura (PPGA (1% AIBN) e PEGDA (1% AIBN)).....	52
Figura 3.9: Massa normalizada de PEGDA (1% AIBN) a 65 °C .....	53
Figura 3.10: Ajuste proposto à massa normalizada de PEGDA (1% AIBN) a 65 °C ....	54
Figura 3.11: Variação das constantes cinéticas aparentes, <i>k<sub>ap</sub></i> em função da temperatura (PPGA (1% AIBN) e PEGDA (1% AIBN)) .....	55
Figura 3.12: Representação linear da equação de Arrhenius do PPGA (1% AIBN) ....	56
Figura 3.13: Representação linear da equação de Arrhenius do PEGDA (1% AIBN) ..	56
Figura 3.14: Possível estrutura do polímero PEGDA .....	57
Figura 3.15: Espectro de FTIR do PPGA (1% XDT) polimerizado fotoquimicamente ..	58
Figura 3.16: Espectro de FTIR do PEGDA (1% XDT) polimerizado fotoquimicamente	58
Figura 3.17: Conversão de PPGA (1% XDT) e de PEGDA (1% XDT) polimerizados fotoquimicamente .....	60
Figura 3.18: Conversão de PPGA (1% XDT) e de PEGDA (1% XDT) com filtro de 10% .....	61
Figura 3.19: Conversão de PEGDA (1% DMPA) com filtro de 1% .....	63
Figura 3.20: Variação da conversão de PEGDA (1% XDT) em função do número de fótons irradiados: sem filtro, filtro 10% e filtro 1% .....	64
Figura 3.21: Perfil do PPGA (1% XDT) polimerizado com filtro 10% .....	66
Figura 3.22: Ajuste proposto ao perfil do PPGA (1% XDT) polimerizado com filtro 10% .....	67



Figura 3.23: Estados possíveis das células após estudo electro-óptico .....	68
Figura 3.24: Imagens de POM de PPGA (1% AIBN) + E7 com 50/50 (p/p) com polarizadores cruzados. Ampliação: 100x (A) e 200x (B).....	69
Figura 3.25: Resposta electro-óptica de PPGA (1% AIBN) + E7 com 50/50 (p/p) .....	70
Figura 3.26: Imagens de SEM de PPGA (1% AIBN) + E7 com 50/50 (p/p) (A) e PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) (B). Ampliação 2000x.....	71
Figura 3.27: Imagens de POM de PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado a 65 °C com polarizadores alinhados (A) e polarizadores cruzados (B) .....	72
Figura 3.28: Reposta electro-óptica do PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) .....	72
Figura 3.29: Imagens de POM de PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado a 65 °C após estudo electro-óptico (A e B) e após aquecimento (C e D). Ampliação 100x .....	73
Figura 3.30: Influência da temperatura de polimerização no efeito de memória e no $E_{90}$ .....	75
Figura 3.31: Imagens de SEM de PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado a 55 °C (A), 65 °C (B), 80 °C (C) e 90 °C (D). Ampliação 2000x.....	76
Figura 3.32: Imagens de POM de PPGA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) com polarizadores alinhados (A) e polarizadores cruzados (B). Ampliação: 100x .....	77
Figura 3.33: Resposta electro-óptica de PPGA (1% XDT) com 30/70 (p/p).....	78
Figura 3.34: Imagens de SEM de PPGA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p). Ampliação 2000x .....	78
Figura 3.35: Imagens de POM de PEGDA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) com polarizadores cruzados: sem filtro (A), filtro 10% (B) e filtro 1% (C).....	79
Figura 3.36: Imagens de POM de PEGDA (1% DMPA) + E7 com 30/70 (p/p) com polarizadores cruzados: sem filtro (A), filtro 10% (B) e filtro 1% (C).....	79
Figura 3.37: Resposta electro-óptica de PEGDA (1% XDT) com 30/70 (p/p) .....	80
Figura 3.38: Imagens de POM de PEGDA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) após estudo electro-óptico (A e B) e após aquecimento (C e D). Ampliação 100x.....	81
Figura 3.39: Imagens de SEM de PEGDA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado sem filtro (A), filtro 10% (B) e filtro 1% (C). Ampliação 2000x .....	83
Figura 3.40: Imagens de SEM de PEGDA (1% DMPA) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado sem filtro (A), filtro 10% (B) e filtro 1% (C). Ampliação 2000x .....	83
Figura 6.1: Representação gráfica de Absorvância vs Tempo .....	B
Figura 6.2: Representação gráfica de viscosidade vs taxa de cisalhamento.....	C
Figura 6.3: Conversão de PEGDA (1% DMPA) polimerizado fotoquimicamente.....	D
Figura 6.4: Conversão de PEGDA (1% DMPA) polimerizado com filtro de 10% .....	E

Figura 6.5: Resposta electro-óptica do PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado a 55 °C .....	H
Figura 6.6: Resposta electro-óptica de PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado a 80 °C .....	I
Figura 6.7: Resposta electro-óptica de PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado a 90 °C .....	J
Figura 6.8: Resposta electro-óptica de PEGDA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado com filtro 10%.....	M
Figura 6.9: Resposta electro-óptica de PEGDA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado com filtro 1%.....	N
Figura 6.10: Resposta electro-óptica de PEGDA (1% DMPA) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado fotoquimicamente .....	P
Figura 6.11: Resposta electro-óptica de PEGDA (1% DMPA) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado com filtro 10%.....	Q
Figura 6.12: Resposta electro-óptica de PEGDA (1% DMPA) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado com filtro 1%.....	R

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Componentes e suas estruturas do cristal líquido E7 .....	5
Tabela 2.1: Monómeros comerciais .....	27
Tabela 2.2: Estrutura molecular dos iniciadores fotoquímicos.....	28
Tabela 2.3: Características da célula de ITO .....	31
Tabela 3.1: Temperatura de transição nemático - isotrópico do E7.....	42
Tabela 3.2: Temperatura de transição nemático - isotrópico dos componentes puros do E7.....	44
Tabela 3.3: Tempos de polimerização dos ensaios realizados a diferentes temperaturas .....	46
Tabela 3.4: Resumo dos perfis de conversão .....	50
Tabela 3.5: Parâmetros determinados pelo modelo proposto para o PPGA (1% AIBN) .....	54
Tabela 3.6: Parâmetros determinados pelo modelo proposto para o PEGDA (1% AIBN) .....	54
Tabela 3.7: Parâmetros determinados pela equação de Arrhenius.....	57
Tabela 3.8: Tempos de polimerização e intensidade de radiação dos ensaios realizados.....	59
Tabela 3.9: Resumo dos perfis de conversão .....	62
Tabela 3.10: Parâmetros determinados pelo modelo proposto para o PPGA (1% XDT) .....	67
Tabela 3.11: Parâmetros determinados pelo modelo proposto para o PEGDA (1% XDT).....	67
Tabela 3.12: Parâmetros determinados pelo modelo proposto para o PEGDA (1% DMPA).....	67
Tabela 3.13: Resumo dos resultados obtidos ao longo da temperatura.....	74
Tabela 3.14: Resumo dos resultados obtidos para o iniciador XDT .....	82
Tabela 3.15: Resumo dos resultados obtidos para o iniciador DMPA .....	82
Tabela 6.1: Resultados da actinometria química.....	B
Tabela 6.2: Resultados de viscosidade.....	C
Tabela 6.3: Imagens de POM de PPGA (1% AIBN) + E7 com 50/50 (p/p). Ampliação 100x .....	F
Tabela 6.4: Imagens de POM de PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado a 55 °C. Ampliação 100x .....	G

Tabela 6.5: Imagens de POM de PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizada a 80 °C. Ampliação 100x .....	H
Tabela 6.6: Imagens de POM de PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizada a 90 °C. Ampliação 100x .....	I
Tabela 6.7: Imagens de POM de PGA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizada fotoquimicamente. Ampliação 100x .....	K
Tabela 6.8: Imagens de POM de PEGDA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado com filtro 10%. Ampliação 100x .....	L
Tabela 6.9: Imagens de POM de PEGDA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado com filtro 1%. Ampliação 100x .....	M
Tabela 6.10: Imagens de POM de PEGDA (1% DMPA) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado fotoquimicamente. Ampliação 100x .....	O
Tabela 6.11: Imagens de POM de PEGDA (1% DMPA) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado com filtro 10%. Ampliação 100x .....	P
Tabela 6.12: Imagens de POM de PEGDA (1% DMPA) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado com filtro 1%. Ampliação 100x .....	Q

## Abreviaturas e Siglas

5CB	4-4'-n-pentil-cianobifenilo
5CT	4-pentil-4''-p-cianotrifenilo
7CB	4-4'-n-heptil-cianobifenilo
8OCB	4-n-octiloxi-4'-cianobifenilo
AIBN	2,2-azobisisobutironitrilo
BHT	Butil hidroxitolueno
CL	Cristal Líquido
DMPA	2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona
DTC	Ditiocarbamilo
ITO	Óxido condutor de Índio e Estanho
LCD's	Dispositivos de Cristal Líquido
MEHQ	Éter monometílico de hidroquinona
n	Director
$n_e$	Índice de refração extraordinário
$n_o$	Índice de refração ordinário
PDLC	Cristal Líquido Disperso num Polímero
PEGDA	Diacrilato de polietilenoglicol
PIPS	Separação de Fases Induzida por Polimerização
PPGA	Acrilato de polipropilenoglicol
S	Grau de ordem
SIPS	Separação de Fases Induzida por Solvente
$T_c$	Temperatura de clarificação
$T_f$	Temperatura de fusão
TIPS	Separação de Fases Induzida Termicamente
$T_{NI}$	Temperatura de transição nemático - isotrópico
XDT	bis(N,N-dietilditiocarbamato de p-xileno)



## Enquadramento e Objectivos

Este trabalho foi realizado nos laboratórios de investigação de Química-Física do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) da Universidade Nova de Lisboa (UNL), no âmbito do projecto “Preparação e caracterização de novos PDLCs”, PTDC/CTM/69145 (2006), financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia.

Este projecto tem como objectivos a produção de novos filmes de cristal líquido disperso num polímero (PDLC) e cristal líquido disperso num vidro (GDLC), para aplicações electro-ópticas tais como mostradores flexíveis ou dispositivos de bloqueio de luz. O estudo tem como finalidade:

- Produção de PDLCs usando monómeros e/ou precursores modificados para originar a matriz sólida
- Caracterização dos filmes formados pelas suas propriedades electro-ópticas
- Estudar a dinâmica da transição off/on usando uma tensão de excitação de corrente alternada de alta frequência

Assim, no âmbito deste projecto, o presente trabalho tem como principais objectivos:

- Produção de novos filmes de PDLC usando monómero acrilato e diacrilato
- Estudar o efeito da velocidade de polimerização na morfologia da matriz polimérica e nos domínios de cristal líquido
- Caracterização dos filmes formados através do potencial eléctrico necessário para se comutar entre os estados desligado/ligado, reprodutibilidade dos estados opaco/transparente e efeito de memória permanente





## 1 Introdução

### 1.1 A descoberta dos cristais líquidos

Em 1888, o botânico Austríaco Friedrich Reinitzer observou o primeiro cristal líquido, no decurso da síntese de ésteres de colesterol, um produto natural presente em plantas e animais. Reinitzer observou nestes ésteres o fenómeno de “*double melting*”, isto é, a uma dada temperatura o material transita de uma fase sólida cristalina para um líquido turvo e, a temperaturas mais elevadas, o aspecto turvo desaparece dando origem a um líquido isotrópico de aparência transparente. A investigação deste curioso fenómeno teve continuidade com o físico Otto Lehmann que descobriu a anisotropia óptica destes líquidos. Ao reunir propriedades ópticas dos cristais (anisotropia) e propriedades mecânicas dos líquidos (fluidez), Lehmann designou os compostos que exibem esta fase intermédia de cristal líquido <sup>1</sup>.

Actualmente os cristais líquidos são amplamente reconhecidos pela comunidade científica em grande parte devido ao desenvolvimento da tecnologia dos dispositivos electro-ópticos, através dos *Liquid Crystal Displays* (LCD's). No início, os LCD's estavam limitados a um conjunto de aplicações para pequenos dispositivos de mostradores alfanuméricos, usados em máquinas de calcular e relógios de pulso, tendo progredindo para uma vasta gama de aplicações de mostradores de alto conteúdo informativo. Assim, tornaram-se o centro incontornável de tecnologias de visualização <sup>2</sup>.

As inúmeras aplicações de crescente grau de sofisticação deste material, levaram a um crescimento exponencial da procura de novos cristais líquidos. Deste modo, torna-se imprescindível o estudo aprofundado das suas propriedades, de modo a melhorar o desempenho destes dispositivos.

### 1.2 O cristal líquido

No estado sólido cristalino as moléculas estão dispostas segundo posições específicas e orientadas em relação umas às outras, ou seja, possuem ordem posicional e orientacional. Como ilustra a figura seguinte, os sólidos cristalinos são ordenados posicionalmente segundo três direcções (rede tridimensional), o que implica que

## Introdução

conhecendo a posição de uma partícula é suficiente para saber a posição de todas as outras. Quando se fundem para o estado líquido as moléculas distribuem-se aleatoriamente, perdendo por completo ambas as formas ordenadas: conhecer a posição de uma partícula nada revela sobre as posições das restantes, que mudam constantemente. No entanto quando se fundem para o estado líquido cristalino embora a ordem posicional se perca, alguma ordem orientacional é mantida. Esta fase é caracterizada por uma organização molecular intermédia entre os dois estados <sup>3</sup>. A direcção preferencial no espaço com que as moléculas se orientam, pode ser descrita por um vector unitário, denominado o director,  $n$  <sup>4,5</sup>.

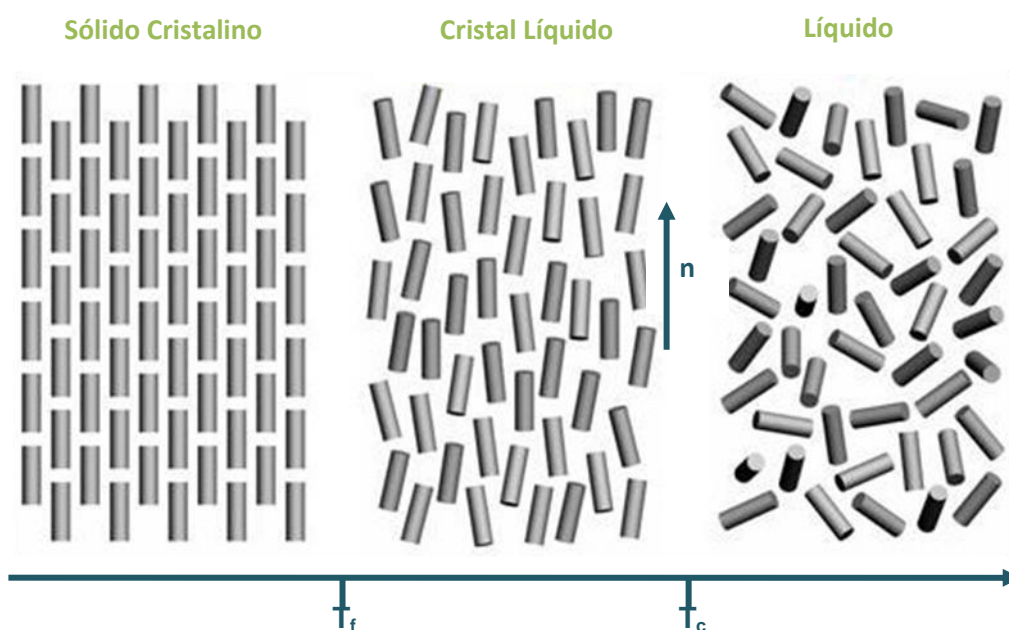


Figura 1.1: Esquema representativo dos estados da matéria de acordo com a temperatura (adaptado de <sup>5</sup>)

O estado líquido cristalino é uma mesofase, apresentada na Figura 1.1, pela zona compreendida pela temperatura de fusão,  $T_f$ , do cristal líquido e a temperatura de clarificação,  $T_c$ . Consoante a sua estrutura molecular, o sistema passa por uma ou mais mesofases antes de se transformar em líquido isotrópico. Estas transições podem ser observadas por meio de uma variação de temperatura (mesofase termotrópica) ou na presença de um solvente adequado (mesofase liotrópica).

As mesofases liotrópicas são sistemas usualmente compostos por moléculas anfifílicas (possuem nas extremidades um grupo hidrofóbico e um grupo hidrofílico) e solventes. A compreensão das propriedades físico-químicas destes sistemas é relevante para melhorar alguns aspectos tecnológicos na indústria de recuperação de

petróleo, alimentar e de produção de detergentes. No entanto, as aplicações electro-ópticas com base em cristais líquidos liotrópicos são pouco usuais <sup>6</sup>.

A maioria dos dispositivos electro-ópticos comerciais utiliza cristais líquidos termotrópicos. Assim, este trabalho focar-se-á neste tipo de cristal líquido, que mais adiante será restringido a um tipo específico, o qual será utilizado no trabalho experimental.

### 1.2.1 Cristal Líquido Termotrópico

Como já foi mencionado, as transições de fase nos cristais líquidos termotrópicos ocorrem por variação da temperatura, podendo ser observadas tanto em componentes puros como em misturas. Devido à diversidade molecular que apresentam na sua constituição, é possível classificá-los em calamíticos (moléculas alongadas em forma de bastonete), em discóticos (moléculas em forma de disco), piramídicos e tetraédricos (moléculas em forma de pirâmide e tetraedro, respectivamente) <sup>7</sup>.

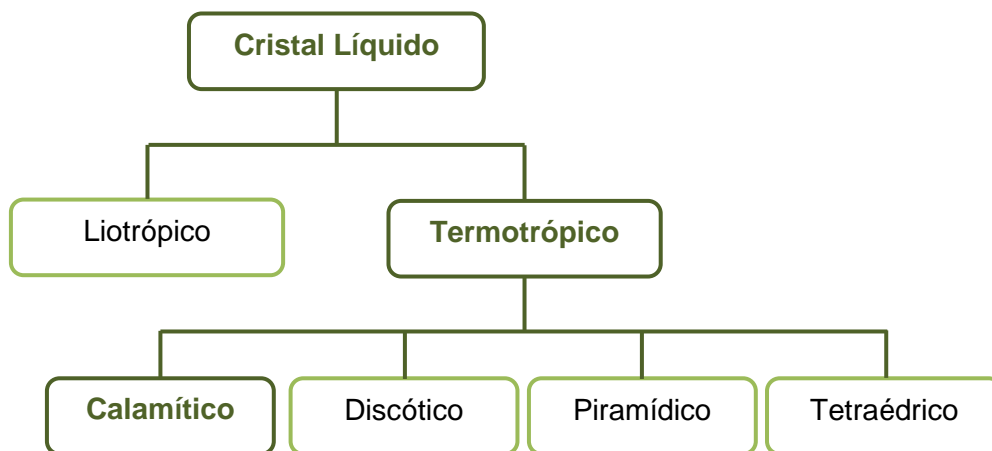


Figura 1.2: Classificação dos cristais líquidos

Os cristais líquidos mais comuns são do tipo calamítico, sendo compostos por três elementos estruturais principais: um núcleo constituído por um sistema rígido de anéis (geralmente aromáticos), os quais estão ligados entre si por grupos lineares e por grupos terminais flexíveis. Grupos tais como  $-C_6H_{12}$ ,  $C_4H_4N_2$ ,  $C_4H_8O_2$  e  $C_6H_{12}$  são os típicos constituintes do sistema rígido de anéis, e os grupos terminais flexíveis são normalmente do tipo  $-CN$ , alcanóxido, alquilo e alcenilo <sup>8</sup>. A estrutura anisotrópica é

derivada de serem compostos por um eixo molecular (C) significativamente maior que o outro (B).

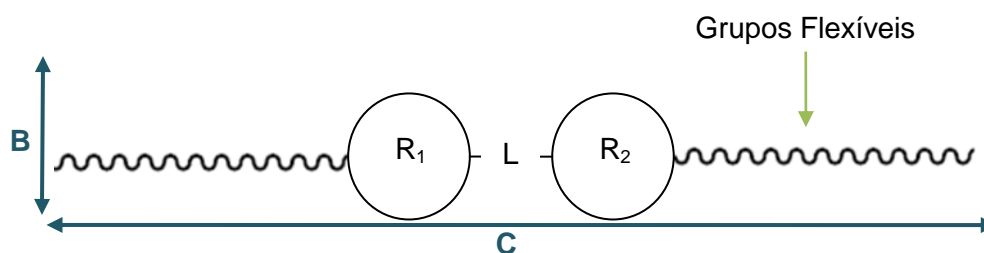


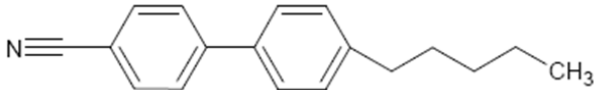
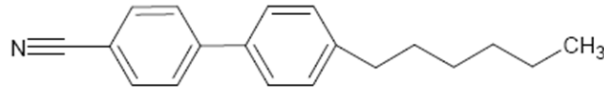
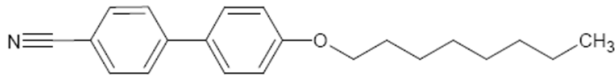
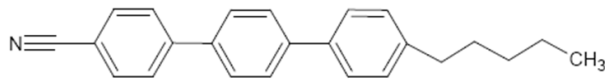
Figura 1.3: Esquema representativo da estrutura geral de um cristal líquido calamítico (R1 e R2 são estruturas anelares, L grupo ligante e  $C \gg B$ )

O pré-requisito para a aplicabilidade de qualquer cristal líquido num dispositivo LCD é ter na sua composição moléculas com uma gama de temperatura operacional suficientemente ampla <sup>9</sup>. A gama de temperatura operacional para os LCD's comerciais de menor desempenho está entre os  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e na ordem dos  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  para dispositivos de alto desempenho <sup>10</sup>. Pretende-se uma temperatura de fusão baixa a fim de evitar o congelamento dos dispositivos, e preferencialmente uma temperatura de clarificação elevada de modo a reduzir a oscilação nas propriedades físicas à temperatura de operação (temperatura ambiente) <sup>11</sup>. Como não existe um único cristal líquido que satisfaça este requisito, é usual utilizar misturas de cristais líquidos <sup>9</sup>.

A utilização de misturas de diferentes cristais líquidos permite alterar algumas propriedades físicas da solução, como o ponto de fusão ou o intervalo da fase nemática. Um exemplo é o cristal líquido E7 comercializado pela *MERCK*. Este funde a uma temperatura a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a transição da fase nemática para a fase isotrópica dá-se em torno dos  $58\text{ }^{\circ}\text{C}$  <sup>12,13</sup>.

Este consiste numa mistura com diferentes proporções de três moléculas de cianobifenilo (5CB, 7CB e 8OCB) e de um cianotrifênilo (5CT). As temperaturas de transição da fase nemática para a fase isotrópica,  $T_{NI}$ , dos seus componentes isolados encontra-se na Tabela 1.1 <sup>12,14,15</sup>.

Tabela 1.1: Componentes e suas estruturas do cristal líquido E7<sup>12,14,15</sup>

Nome	Composição (p/p)	Temperatura de transição de fase (°C)
4-4'-n-pentil-cianobifenilo  <b>5CB</b>	51%	Cr 24 N 35,3 I
4-4'-n-heptil-cianobifenilo  <b>7CB</b>	25%	Cr 30 N 42,8 I
4-n-octiloxi-4'-cianobifenilo  <b>8OCB</b>	16%	Cr 54,5 S <sub>A</sub> 67,5 N 80 I
4-pentil-4''-p-cianotrifenilo  <b>5CT</b>	8%	Cr 131 N 240 I

*Cr fase cristalina, N fase nemática, S<sub>A</sub> fase esméctica-A, I fase isotrópica*

Apenas alguns cristais líquidos apresentam mesofases à temperatura ambiente ( $T \sim 23^\circ\text{C}$ ). Pelos valores de temperatura apresentados na tabela anterior pode-se verificar que o 5CB satisfaz esta condição, ao possuir um intervalo de fase nemática compreendido entre  $24^\circ\text{C}$  a  $35,3^\circ\text{C}$ , permanecendo líquido à temperatura ambiente<sup>15</sup>.

A variação da percentagem dos cristais líquidos na composição desta mistura tem como consequência uma alteração na temperatura de transição NI. Este efeito de

## Introdução

deslocamento da temperatura do E7 pode ser explicado pelo acréscimo da percentagem do componente 8OCB e, em particular do 5CT. É de realçar que o 5CT puro apresenta uma temperatura de transição elevada ( $T_{NI}=240^{\circ}\text{C}$ ). Deste modo, até a mais pequena mudança na composição do E7 em relação ao 5CT induz uma mudança acentuada de temperatura de transição.<sup>14</sup>

O cristal líquido 8OCB possui uma fase esmética do tipo  $S_A$ , abaixo da fase nemática. De acordo com observações experimentais, uma mistura nemática contendo uma pequena percentagem de componente esmétrico ainda apresenta uma fase nemática pura, desde que o componente esmétrico seja menos de  $\sim 20\%$ <sup>15</sup>.

Como todos os componentes desta mistura são do tipo calamítico o E7 é um cristal líquido calamítico nemático.

### 1.2.2 Fases dos cristais líquidos calamíticos

Segundo a nomenclatura proposta por Friedel (1922), as fases apresentadas pelos cristais líquidos do tipo calamítico podem ser classificadas em nemática e esmética. Estas são facilmente identificadas pela observação das respectivas texturas birrefringentes ao recorrer a microscópios de luz polarizada<sup>16,17</sup>.

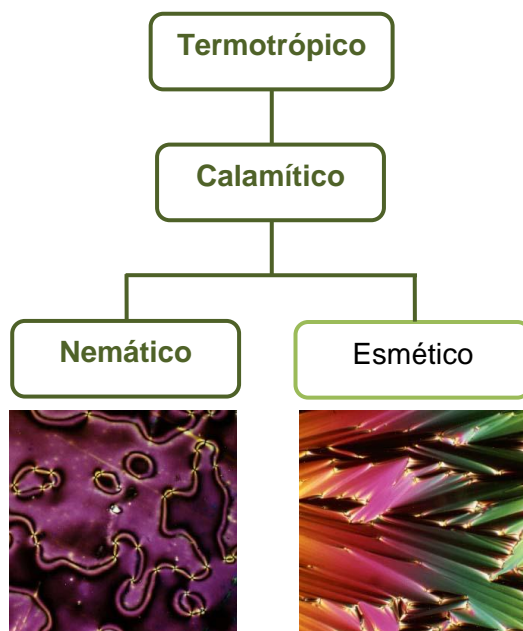


Figura 1.4: Classificação das fases dos cristais líquidos calamíticos<sup>17</sup>

*Fase Nemática (N)*

A fase nemática é a menos ordenada, assemelhando-se ao estado líquido isotrópico na medida em que as moléculas constituintes não possuem ordem posicional, distribuindo-se aleatoriamente pelo espaço variando de posição com o tempo à medida que se dá a sua difusão. No entanto, as moléculas mantêm uma certa ordem orientacional dado existir uma forte correlação entre a orientação de uma molécula arbitrária e as que se encontram na sua vizinhança <sup>2,18</sup>. Geralmente, as moléculas tendem a orientar-se paralelamente a um eixo comum designado de director,  $n$ , mostrado na Figura 1.5.

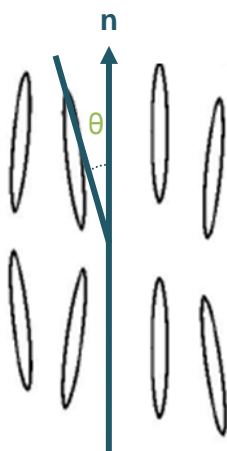


Figura 1.5: Esquema representativo do director na fase nemática

Esta orientação molecular preferencial em torno de  $n$  verifica-se apenas em média, dado que tanto individualmente como em pequenos grupos, as moléculas divergem da direcção do director devido à sua energia <sup>7</sup>. O grau de orientação das moléculas pode ser definido por o parâmetro  $S$ , decrescente com a temperatura (grau de ordem), dado pela seguinte expressão:

$$S = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle$$

onde  $\theta$  representa o ângulo formado pelo eixo molecular mais ordenado e o director do nemático e os parênteses  $\langle \dots \rangle$  significa que se toma o valor médio de um conjunto<sup>2</sup>. Quando a temperatura excede a temperatura de clarificação, o grau de ordem anula-se <sup>7</sup>. Assim,  $S(T \geq T_c) = 0$  define um estado onde não existe ordem orientacional, isto é, líquido isotrópico, e  $S(T \leq T_F) = 1$  define um estado de completa ordem orientacional, isto é, um cristal <sup>9</sup>.

### Fase Esmética (S)

A fase esméctica consiste num arranjo molecular em camadas sobrepostas, com um espaçamento inter-camadas bem definido. As moléculas exibem alguma correlação posicional, além da ordem orientacional.

Existem vários tipos de fases esmécticas ( $S_A$ ,  $S_B$ ,  $S_C$ ) que se podem distinguir pela disposição das moléculas no interior da cada camada. Como é ilustrado pela figura, nos esmécticos do tipo  $S_A$  as moléculas encontram-se dispostas perpendicularmente em relação ao plano das camadas, enquanto nos esmécticos do tipo  $S_C$  dispõem-se obliquamente às camadas <sup>2,4</sup>

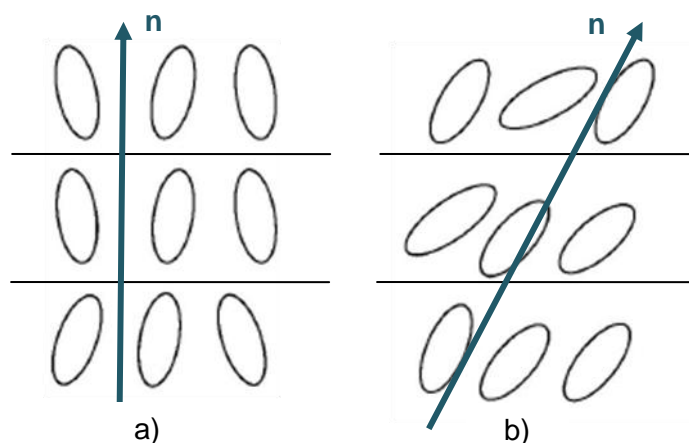


Figura 1.6: Esquema representativo do director na fase esméctica: a) Tipo  $S_A$ ; b) Tipo  $S_C$

## 1.3 Propriedades dos cristais líquidos

Da estrutura alongada em forma de bastonete, característica dos cristais líquidos do tipo calamítico, resulta a anisotropia destes materiais. O que significa que os valores das suas propriedades são dependentes da direcção em que são medidas. A rotação livre em torno do eixo molecular mais ordenado (que no caso deste tipo de moléculas está orientado segundo a maior dimensão das mesmas) proporciona um eixo de simetria paralelo ao director. Assim, os valores das propriedades físicas medidas perpendicularmente em relação ao director são idênticos (isto é, ao longo do eixo y e z), porém diferem das medidas paralelamente ao director (ao longo do eixo x) <sup>19</sup>.



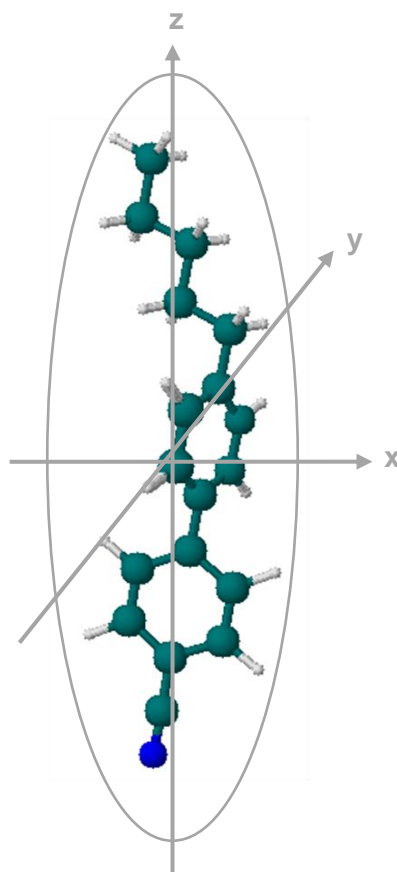


Figura 1.7: Estrutura molecular típica de um cristal líquido calamítico (5CB) (adaptado de <sup>19</sup>)

Nos líquidos isotrópicos todas as direcções são equivalentes, o que torna a anisotropia uma característica fundamental que distingue os materiais mesogénicos. Esta manifesta-se em diferentes propriedades físicas tais como a condutividade eléctrica, elasticidade, susceptibilidade magnética e viscosidade <sup>4,7</sup>.

As propriedades físicas também dependem da temperatura e da pressão, bem como do tipo de fase do cristal líquido (nemático e esméctico) e do grau de ordem que apresenta <sup>19</sup>.

### 1.3.1 Anisotropia Óptica (Birrefringência)

A anisotropia óptica ou birrefringência é uma propriedade que está presente na maioria dos cristais líquidos. Num material opticamente anisotrópico a velocidade de propagação do feixe de luz no meio não é uniforme, mas depende da direcção e da polarização dos feixes que o atravessam. Como resultado, os cristais líquidos apresentam mais do que um índice de refacção, sendo este definido pelo quociente entre a velocidade da luz no vácuo,  $c$ , e a velocidade da luz no meio em estudo <sup>4</sup>.

## Introdução

Esta propriedade é comum a todos os cristais com um grau de simetria relativamente baixo, ou seja, a todos os cristais que não pertençam a um sistema de simetria regular. A calcite e o quartzo são exemplos de cristais birrefringentes, sendo designados por uniaxiais uma vez que possuem um único eixo óptico.

Os cristais líquidos nemáticos comportam-se de forma semelhante a um cristal uniaxial, devido ao alinhamento preferencial das moléculas em relação ao director <sup>4,7</sup>.

Quando a luz incide num meio birrefringente divide-se em duas componentes perpendiculares, como ilustra a figura seguinte. Estes componentes são feixes polarizados com velocidades e ângulos de refração distintos, sendo designados por raio ordinário e raio extraordinário <sup>7,19</sup>.

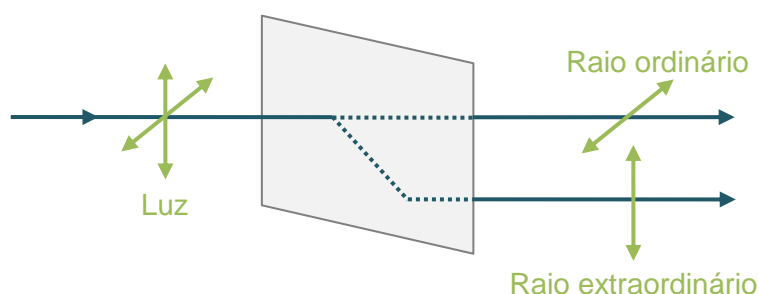


Figura 1.8: Luz através de um material birrefringente, divisão em dois feixes polarizados

É conveniente referir que o eixo óptico corresponde a uma determinada direcção de incidência segundo a qual não se produz birrefringência. De uma forma mais simples, na propagação da luz ao longo de todo o eixo óptico os raios ordinário e extraordinário são coincidentes, propagando-se à mesma velocidade. De modo inverso, a propagação da luz ao longo de uma direcção que não a do eixo óptico, os raios não são coincidentes, propagando-se com diferentes velocidades e, como consequência, apresentam diferentes índices de refração <sup>20</sup>.

No caso de uma mesofase uniaxial o eixo óptico é dado pelo director <sup>4</sup>.

O raio ordinário é sempre perpendicular ao eixo óptico, pelo que o seu índice de refração,  $n_o$ , é uma constante independente da direcção de propagação. O raio extraordinário encontra-se num plano que contém o eixo óptico, assim o seu índice de refração,  $n_e$ , varia com o ângulo  $\theta$  de acordo com a seguinte expressão <sup>19,20</sup>:

$$n_e(\theta)^2 = \left( \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} \right)^{-1}$$

A birrefringência do meio,  $\Delta n(\theta)$ , depende da direcção de propagação sendo definida por:

$$\Delta n(\theta) = n_e(\theta) - n_o$$

A birrefringência máxima pode ser observada quando  $\theta = 90^\circ$ , que implica que o raio extraordinário é paralelo ao eixo óptico <sup>19</sup>.

### 1.3.2 Cristal líquido num campo eléctrico

Os CL muito susceptíveis à acção de campos eléctricos e magnéticos. O interesse na aplicação destes materiais em dispositivos e tecnologias electro-ópticas surge, em grande parte, da interacção de campos eléctricos e magnéticos externos com as suas moléculas <sup>20,21,22</sup>. A acção destes campos induz alterações na estrutura dos CL, permitindo assim o controle das suas propriedades macroscópicas <sup>21</sup>.

As moléculas de cristal líquido podem ser polares e apolares. No caso de moléculas polares, existe uma distribuição irregular das cargas eléctricas, resultando numa região onde a molécula é positiva e outra onde é negativa, produzindo assim um momento dipolar permanente,  $\vec{\mu}$  <sup>5</sup>. Esta separação é provocada pela diferença de electronegatividade entre os diferentes átomos. Por outro lado, as moléculas apolares adquirem dipolo eléctrico induzido pela aplicação de um campo eléctrico externo, causando uma ligeira separação das cargas positiva e negativa na molécula <sup>5,21</sup>.

Na ausência de um campo eléctrico, as moléculas estão preferencialmente orientadas ao longo do director. No entanto, ao ser aplicado um campo, orientam-se ao longo deste como é exemplificado na figura seguinte: a orientação de uma molécula de CL sob a acção de um campo eléctrico externo é o resultado entre o seu momento de dipolo e a intensidade do campo aplicado.

Como se pode verificar, a molécula pode orientar-se paralela ou perpendicularmente ao campo eléctrico (o sentido do campo eléctrico é indicado pelas setas azuis), consoante o momento dipolar existente. Quando as moléculas possuem momento de dipolo paralelo (ou quase paralelo) a  $n$ , tendem a orientar-se na direcção do campo eléctrico (Figura 1.9 a)). No caso de possuírem momento de dipolo quase

perpendicular a  $n$ , as moléculas tendem em orientar-se perpendicularmente ao campo ( Figura 1.9 b)) <sup>5,21</sup>.

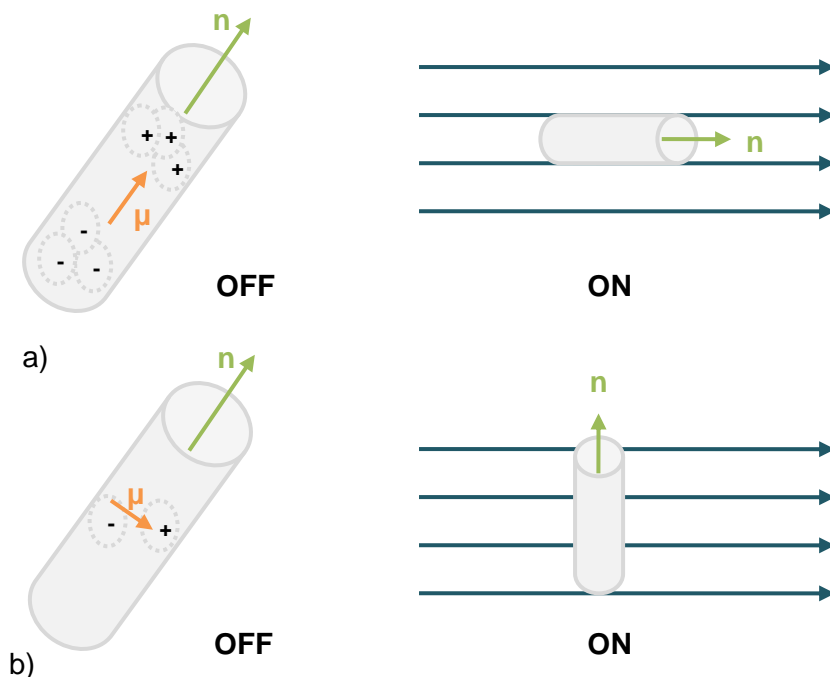


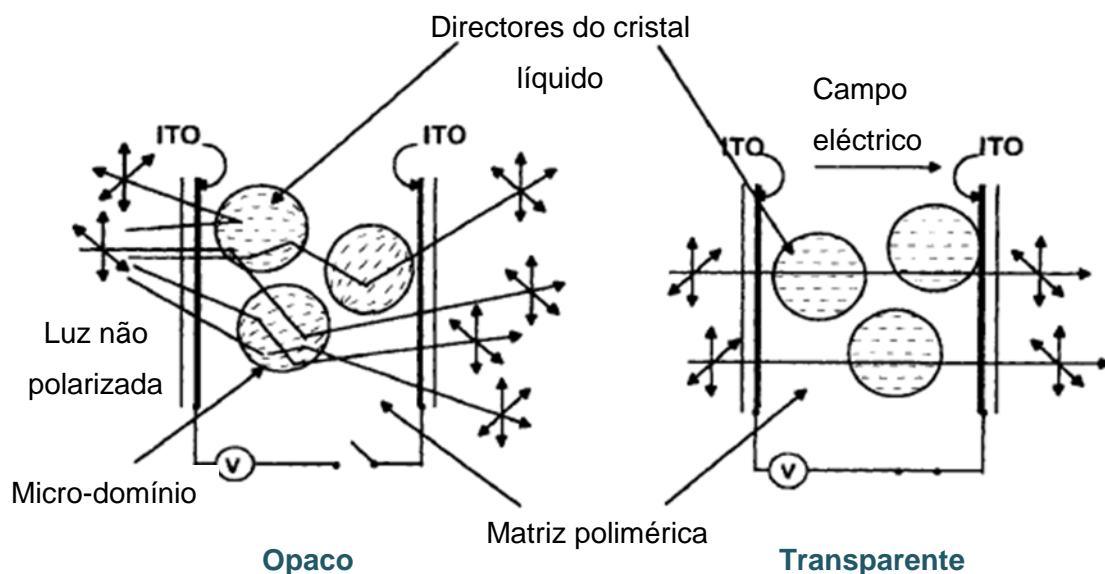
Figura 1.9: Interação de um campo eléctrico externo com uma molécula de CL (adaptado de <sup>5</sup>)

Os efeitos de um campo magnético sobre as moléculas de um CL são análogos aos referidos para um campo eléctrico <sup>21</sup>.

#### 1.4 Cristal Líquido disperso numa matriz polimérica

Da combinação de polímero e cristal líquido resulta um filme denominado PDLC (*Polymer Dispersed Liquid Crystal*). Estes sistemas tornam-se atractivos uma vez que permitem combinar as propriedades dos polímeros (com toda a sua diversidade) e de CL (com a sua variedade de transições de fase) <sup>23</sup>, constituindo uma classe de materiais relativamente nova, podendo ser usados em vários tipos de dispositivos, como janelas de transparência regulável e outros modeladores de luz <sup>24,25</sup>.

O PDLC consiste em micro-domínios de CL dispersos numa matriz polimérica. Os micro-domínios de cristal líquido dispersam fortemente a luz, fruto de uma diferença entre os índices de refração do CL ( $n_e$  e  $n_o$ ) e do polímero ( $n_p$ ). Consequentemente, o material tem a capacidade de alternar de um estado opaco para um estado transparente por aplicação de um campo eléctrico externo <sup>25,26,27</sup>.



**Figura 1.10: Representação de um filme de PDLC. Micro-domínios de CL inseridos na matriz polimérica dão origem a uma forte dispersão da luz. A reorientação das moléculas de CL por aplicação de um campo eléctrico origina um estado transparente**<sup>26</sup>

Na ausência de um campo eléctrico, a orientação do director no CL varia aleatoriamente de micro-domínio para micro-domínio. Neste caso, os índices de refração do CL diferem de  $n_p$ , produzindo uma forte dispersão da luz o que torna o PDLC opaco. Ao ser aplicado um campo eléctrico externo suficientemente intenso para que as moléculas de CL nos diferentes micro-domínios se alinhem na direcção do campo, o PDLC torna-se transparente. Assim, a transparência da amostra é o resultado do índice de refração  $n_o$  coincidir com o índice de refração do polímero<sup>25,26,27</sup>.

Um bom desempenho dos dispositivos com base em filmes de PDLC exige determinados pré-requisitos: tempo reduzido de comutação entre o estado desligado/ligado; tensão eléctrica baixa de funcionamento; um elevado contraste na transparência no estado ligado e de opacidade no estado desligado. Estas características dependem ainda de vários parâmetros, tais como a concentração de CL, do tamanho e forma dos micro-domínios, da uniformidade dos domínios de CL dispersos, da energia de ancoragem entre o CL e o polímero e, ainda, das propriedades físicas da matriz polimérica<sup>28,29</sup>.

## 1.5 Preparação de um PDLC

São utilizados, essencialmente, dois métodos principais no fabrico de PDLCs. Estes são conhecidos por emulsão e separação de fases, o último dos quais o principal método de fabrico<sup>30</sup>.

O método de separação de fases consiste numa mistura homogênea de cristal líquido e monómero a polimerizar. O processo inicia-se com a separação das duas fases, no momento da polimerização: o CL é menos solúvel no polímero do que no monómero, começando a formar micro-domínios no seio da matriz polimérica. No final desta reacção, obtém-se uma matriz sólida de polímero contendo uma dispersão de CL<sup>7,24,26,30</sup>.

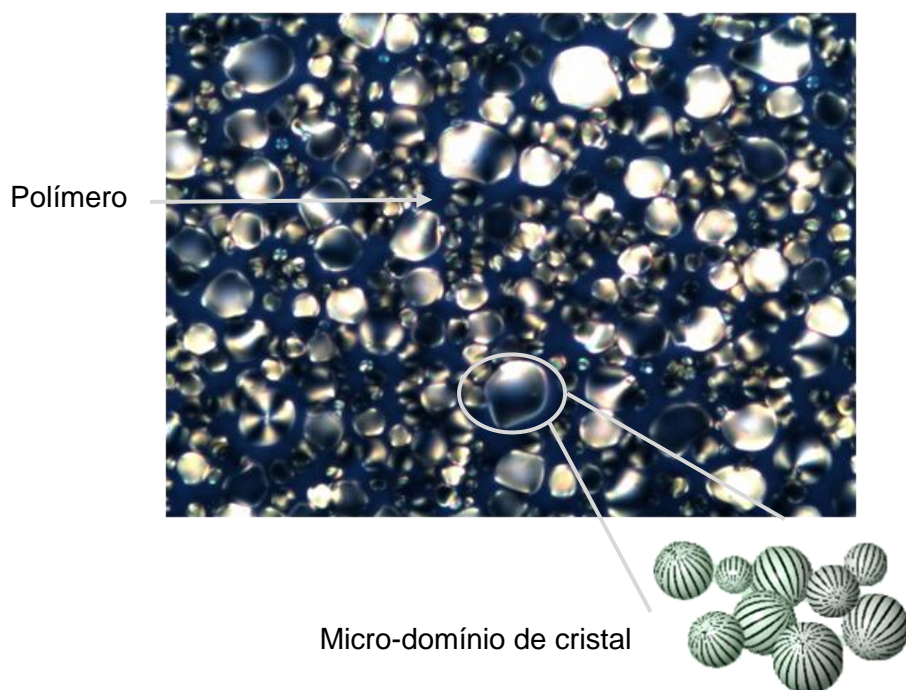


Figura 1.11: Imagem POM de separação de fases

A indução da separação de fases pode ser obtida por arrefecimento (*Separação de Fases induzida Termicamente, TIPS*), por evaporação de solvente (*Separação de Fases Induzida por Solvente, SIPS*) ou por polimerização (*Separação de Fases Induzida por Polimerização, PIPS*)<sup>30</sup>.

Dos três métodos possíveis, o PIPS tem-se revelado o mais útil na formação de filmes de PDLC com durabilidade e com boas propriedades electro-ópticas, sendo normalmente irreversível, ao contrário do TIPS e do SIPS. A reticulação entre as

cadeias poliméricas pode ser obtida facilmente e a matriz resultante possui grande durabilidade, o que leva a uma estabilização das propriedades dos dispositivos de PDLCs<sup>30</sup>.

No método PIPS, o cristal líquido é misturado com o monómero ou oligómero de baixo peso molecular, que actua como solvente do CL, formando uma solução homogénea. À medida que a reacção de polimerização progride, o cristal líquido começa a agrupar-se em domínios, os quais crescem até que o polímero se torna sólido o suficiente para que as moléculas fiquem retidas, deixando de se poder movimentar livremente. A polimerização é induzida pela aplicação de calor ou radiação UV, dependendo do tipo de iniciador<sup>24,27,30</sup>.

Contudo, o método PIPS é uma técnica complexa à qual se associa a desvantagem de ser difícil conseguir propriedades uniformes em toda a célula ou de produzir dispositivos que possuam exactamente as mesmas propriedades. A eficiência do processo de separação de fases é dependente da temperatura, intensidade da luz e presença de impurezas, sendo sensível a variações que possam ocorrer durante este processo. Estas podem levar à formação de matrizes poliméricas com diferentes morfologias, produzindo um efeito considerável na resposta electro-óptica do filme de PDLC<sup>27,30</sup>.

### 1.5.1 Morfologia de um PDLC

A matriz resultante de um filme de PDLC, preparado pelo método PIPS, pode apresentar duas morfologias distintas: morfologia do tipo *Swiss Cheese* ou morfologia do tipo *Polymer Ball*. Em ambas as morfologias, o PDLC tem capacidade de alternar de um estado opaco para um estado transparente por aplicação de um campo eléctrico externo. No entanto, possuem características e respostas electro-ópticas diferentes<sup>31,32</sup>.

#### *Morfologia do tipo Swiss Cheese*

Neste tipo de morfologia, a fase de CL forma pequenos domínios – micro-domínios – incorporados na matriz polimérica assemelhando-se, tal como sugere o nome, a um “queijo suíço”<sup>31,32</sup>.



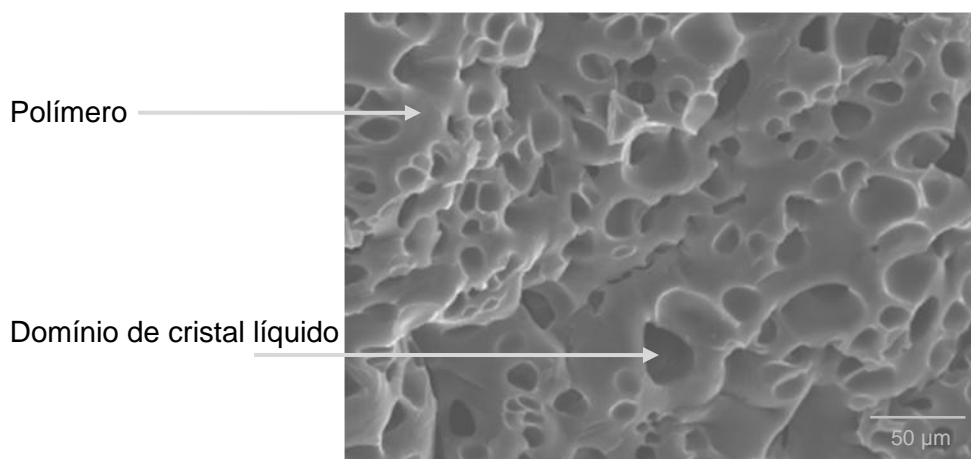
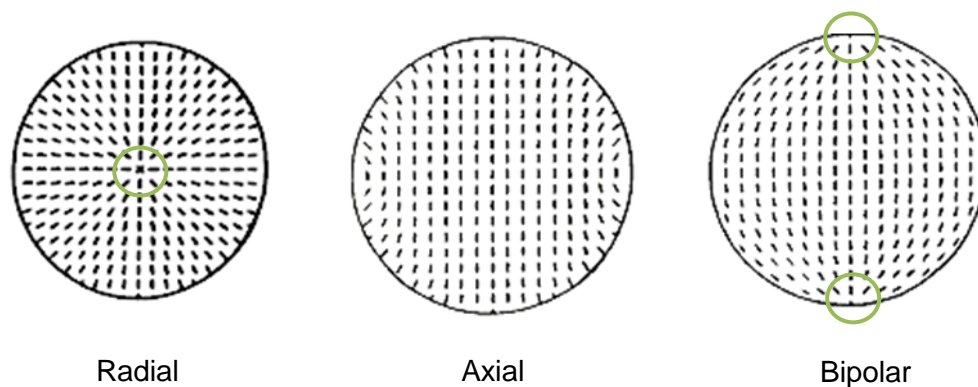


Figura 1.12: Imagem SEM da morfologia *Swiss Cheese* <sup>32</sup>

No interior de cada micro-domínio, o CL pode adoptar várias configurações, as quais dependem de factores como a forma e tamanho dos domínios, da interacção entre a matriz polimérica e os domínios - superfície de ancoragem - e dos campos aplicados. As configurações mais comuns são a radial, axial e a bipolar, apresentadas na Figura 1.13 <sup>24</sup>.

A configuração radial e axial observa-se quando as moléculas de CL estão ancoradas perpendicularmente à superfície do polímero, distinguindo-se pela intensidade de ancoragem: quando a ancoragem é fraca estamos perante a configuração axial. A configuração bipolar observa-se quando as moléculas estão orientadas paralelamente à superfície do polímero <sup>24</sup>.



○ Defeito

Figura 1.13: Configurações mais comuns da molécula de CL no interior do micro-domínio

Em todas as configurações existem pontos que constituem defeitos de orientação: na configuração radial existe um único ponto de defeito no centro do domínio, na axial



cria-se uma linha de defeitos ao longo da periferia do domínio e na configuração bipolar criam-se dois defeitos nos pólos do domínio <sup>24</sup>.

#### *Morfologia do tipo Polymer Ball*

Neste tipo de morfologia, a matriz polimérica é constituída por agregados de polímero em forma de esferas, ligados entre si. O CL ocupa as fendas e espaços vazios desta estrutura, observando-se zonas ricas em domínios de polímero e outras ricas em domínios de CL, como ilustra a figura <sup>31,32</sup>.

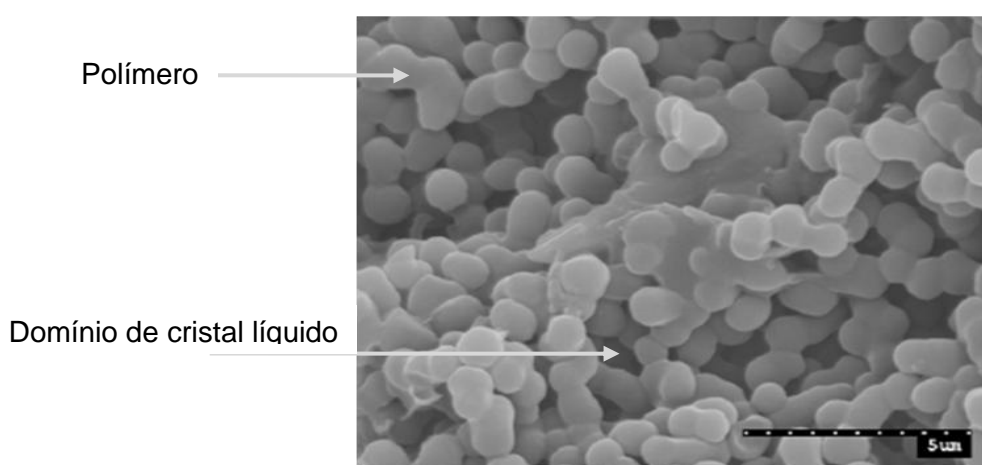


Figura 1.14: Imagem SEM da morfologia *Polymer Ball* <sup>32</sup>

Como referido anteriormente (secção 1.4), são vários os parâmetros dos quais vão depender as propriedades electro-ópticas de um filme de PDLC. O tamanho da micro-domínio é, de entre todos os parâmetros mencionados, o de maior interesse, sendo o principal factor de controlo das propriedades destes sistemas. Esta dependência deve-se ao facto de a operação de uma célula de PDLC consistir numa reorientação dos micro-domínios de CL num campo eléctrico <sup>33</sup>.

O tamanho do micro-domínio é influenciado por dois factores principais: a temperatura e as proporções do material utilizado, isto é, a quantidade de monómero/CL utilizado na mistura. A temperatura afecta directamente a velocidade de polimerização e, consequentemente a taxa de dispersão e solubilidade do CL no polímero. A utilização do método de separação de fases na preparação de um PDLC é vantajosa, na medida em que permite um ajuste do tamanho do micro-domínio pelo controle da velocidade de polimerização <sup>24</sup>.

### 1.5.2 Cinética de polimerização

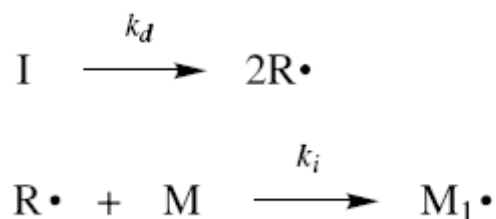
No método PIPS, o monómero ou oligómero é polimerizado a partir de uma mistura homogénea. À medida que se dá a polimerização, o monómero dá origem a um polímero de maior peso molecular, resultando na diminuição da solubilidade do CL no polímero e na formação de domínios de CL, dando-se assim a separação de fases. O tamanho dos domínios depende da cinética do processo de separação de fases: regra geral, uma polimerização rápida resulta em domínios mais pequenos, enquanto um processo mais lento origina domínios maiores. A velocidade de polimerização é portanto um factor importante para se obter um tamanho uniforme de domínios de CL<sup>30,34</sup>.

No caso de uma cinética rápida, o CL agrupa-se rapidamente em domínios, não tendo tempo para crescer uma vez que se verifica um rápido aumento na viscosidade da fase rica em polímero. Deste modo os domínios ficam confinados à estrutura sólida do polímero, perdendo por completo a mobilidade. Reciprocamente, numa cinética lenta formam-se domínios de CL maiores, visto que estes têm tempo para crescer<sup>30</sup>.

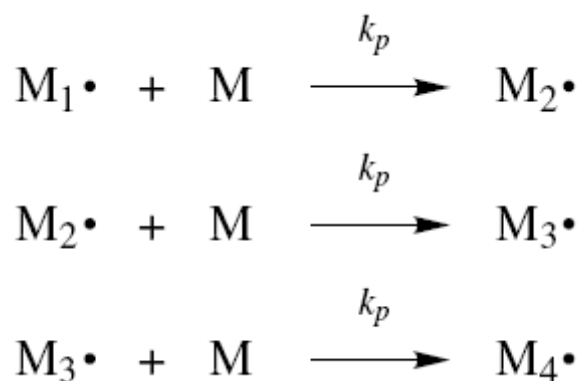
As matrizes poliméricas à base de acrilatos e metacrilatos têm sido muito utilizadas na preparação de filmes de PDLC. Associada à preparação destes filmes estão polimerizações por crescimento em cadeia (ou polimerização por adição), caracterizadas pela quebra de uma ligação dupla<sup>26,30,35</sup>. Neste tipo de polimerizações, o monómero apresenta uma ligação dupla que se torna quimicamente activa podendo reagir com outro monómero. A quebra da ligação dupla, que dá início ao processo, requer a presença de um radical, sendo assim designada por reacção radicalar livre. Este processo repete-se até a reacção terminar<sup>30,35,36</sup>. O mecanismo reaccional da polimerização radicalar livre é composto por três etapas principais<sup>36</sup>:

#### Iniciação

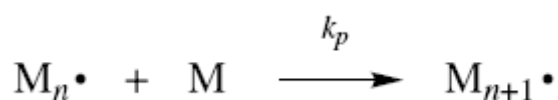
Onde um estímulo (geralmente luz ou calor) induz o iniciador  $I$  a formar espécies reactivas  $R \cdot$ . As espécies reactivas  $R \cdot$  podem atacar o monómero para formar novas espécies activas  $M_1 \cdot$ <sup>36</sup>.

**Introdução**Figura 1.15: Etapa de iniciação do mecanismo radicalar livre <sup>36</sup>*Propagação*

Dá-se um crescimento rápido de  $\text{M}_1\cdot$  por adições sucessivas de moléculas de monómero  $\text{M}$ , que é consumido rapidamente. Cada adição dá origem a um novo radical, com a mesma identidade que o radical que lhe deu origem, podendo ser representadas por:



ou, em termos gerais:

Figura 1.16: Etapa de propagação do mecanismo radicalar livre <sup>36</sup>*Terminação*

A cadeia de polímero cessa o seu crescimento e termina. A terminação pode ocorrer por interação simples entre duas espécies activas  $\text{M}_n\cdot$  e  $\text{M}_m\cdot$  - terminação por combinação - ou por dismutação, onde um centro activo é neutralizado por transferência de um átomo de hidrogénio de uma espécie activa para outra.

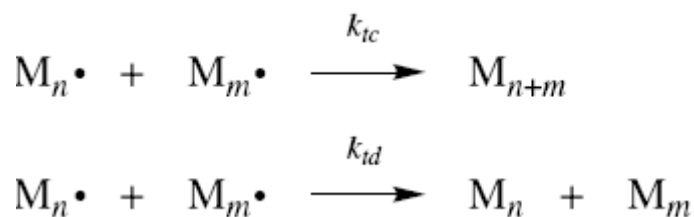


Figura 1.17: Etapa de terminação do mecanismo radicalar livre <sup>36</sup>

Para o mecanismo radicalar livre, como é o caso da polimerização de acrilatos, o tempo de alcançar a viscosidade limite, na qual o tamanho de partícula está fixo, é relativamente curto <sup>34</sup>. O aumento súbito na viscosidade no decorrer da polimerização, ocorre devido à formação da rede polimérica e consequente perda de mobilidade por parte dos radicais no meio reaccional. As etapas de terminação e propagação, evidenciadas pelo mecanismo reaccional, tornam-se controladas pela difusão, o que implica que a capacidade de dois radicais se aproximarem e reagirem diminua <sup>37</sup>.

A cinética de polimerização de monómeros à base de acrilatos é um processo complexo e apresenta características próprias, sendo necessário garantir um compromisso entre a temperatura e viscosidade, dado que a viscosidade (quer da matriz polimérica quer do CL) diminui com o aumento da temperatura podendo levar à formação de domínios maiores <sup>30</sup>.

Para o estudo cinético foram feitas as seguintes simplificações: assume-se o estado estacionário; a velocidade de propagação,  $v_p$ , é assumida ser a mesma em cada passo; na etapa de terminação os dois mecanismos, combinação e dismutação, são possíveis mas serão escritos por conveniência como  $k_t$ , na realidade  $k_t = k_{tc} + k_{td}$ ; as constantes cinéticas de primeira ordem podem ser calculadas a partir de dados experimentais, assumindo-se que a sua dependência com a temperatura segue a equação de Arrhenius <sup>30,38</sup>.

A reacção de polimerização é, essencialmente, a conversão de monómero em polímero, podendo ser acompanhada pela velocidade de desaparecimento do monómero. O monómero é consumido na reacção de iniciação e na reacção de propagação, pelo que a velocidade de desaparecimento do monómero, sinónimo da velocidade de polimerização, é dada pela seguinte expressão <sup>36,38</sup>:

$$-\frac{d[M]}{dt} = v_i + v_p$$

onde  $v_i, v_p$ , são as velocidade de iniciação e propagação, respectivamente. No entanto, o número de moléculas de monómero que reagem na etapa de iniciação é

muito pequeno comparativamente ao número de moléculas que reagem na etapa de propagação, pelo que a seguinte simplificação é geralmente aceite <sup>36</sup>:

$$-\frac{d[M]}{dt} = v_p$$

A velocidade de propagação é a soma de vários passos individuais, como se assume ser a mesma em cada passo, expressa-se a velocidade de polimerização como:

$$v_p = k_p M M \cdot$$

onde  $M$  é a concentração de monómero e  $M \cdot$  é a concentração total dos radicais. Como a concentração dos radicais é, normalmente, muito baixa ( $\sim 10^{-8}M$ ) para ser determinada com exactidão é desejável eliminar  $M \cdot$  da equação. Para isso, assume-se o estado estacionário, onde a concentração de radicais aumenta inicialmente, atingindo um valor constante de um modo quase instantâneo, o valor de estado estacionário. É equivalente dizer que a velocidade de formação e desaparecimento do radical é igual, sendo definida como <sup>36,38</sup>:

$$v_i = v_t = 2k_t M \cdot^2$$

O factor 2 é introduzido na expressão, uma vez, que existem dois potenciais radicais na iniciação e a terminação. Rearranjado a equação anterior:

$$M \cdot = \left(\frac{v_i}{2k_t}\right)^{\frac{1}{2}}$$

A equação de velocidade de polimerização em função de  $M$  é definida por:

$$v_p = k_p M \left(\frac{v_i}{2k_t}\right)^{\frac{1}{2}}$$

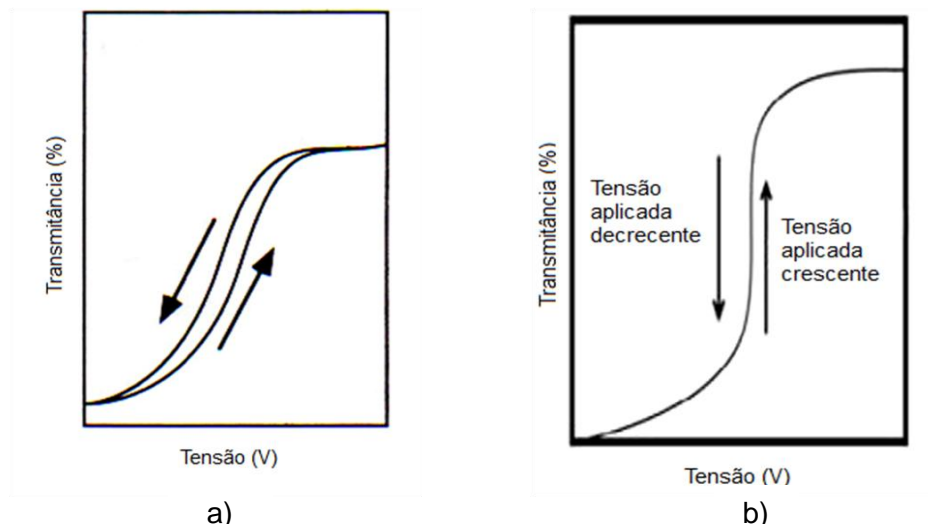
Da expressão de velocidade, observa-se uma cinética de primeira ordem em relação a  $M$ .

## 1.6 Efeito de histerese

O princípio de funcionamento electro-óptico de um filme de PDLC consiste na aplicação de tensão eléctrica para que este alterne entre um estado desligado/ligado. Para a caracterização destes sistemas são determinados parâmetros que permitam quantificar a sua transmitância e a variação desta quer ao longo do tempo quer com a

tensão aplicada. A transmitância é definida pelo quociente entre a intensidade do feixe luminoso depois de atravessar a amostra e a sua intensidade inicial <sup>7</sup>.

Ao medir a variação da transmitância com o aumento e diminuição da tensão aplicada, as curvas obtidas nem sempre são coincidentes como ilustra a Figura 1.18 a). Esta diferença entre as curvas designa-se por efeito de histerese ou efeito de memória. No entanto, em alguns PDLCs, as curvas de tensão aplicada – crescente e decrescente – coincidem, pelo que estes sistemas não possuem efeito de histerese <sup>30</sup>.



**Figura 1.18: Propriedades electro-ópticas de um filme de PDLC: a) com efeito de histerese; b) sem efeito de histerese**

O efeito de histerese pode ser explicado, segundo Drzaic, pelo modelo de dois estágios na reorientação do micro-domínio. Este modelo considera que, ao aplicar um campo eléctrico, os directores que se encontram no centro do domínio orientam-se rapidamente, originando uma resposta electro-óptica rápida. No entanto, neste ponto o micro-domínio não se encontra no menor estado de energia possível. De modo a minimizar a sua energia, os pontos de defeito que se encontram à superfície do micro-domínio giram de modo a que fiquem alinhados com o campo, resultando numa resposta electro-óptica mais lenta. É neste estágio que o micro-domínio se encontra no menor estado de energia.

Ao remover-se o campo, há novamente dois estágios de orientação – primeiro as moléculas de CL no centro relaxam rapidamente, seguido da rotação das moléculas à superfície – com diferentes velocidades de resposta <sup>30,39</sup>.

A morfologia dos filmes de PDLC é outro factor que pode dar origem ao efeito de histerese. Segundo Han, 2006, este efeito encontra-se maioritariamente em morfologias do tipo *Polymer Ball* <sup>32</sup>. Como referido na secção 1.4, o alinhamento das

moléculas de CL ao longo do campo está fortemente relacionado com a ancoragem entre o CL e a superfície da matriz polimérica. Assim, a morfologia do tipo *Polymer Ball* permite o alinhamento colectivo das moléculas de CL quando aplicação do campo, consequentemente o PDLC adquire efeito de memória. No caso de uma morfologia do tipo *Swiss Cheese* o CL encontra-se em micro-domínios isolados, não permitindo o alinhamento colectivo das moléculas e, por isso, este efeito não se manifesta.

### 1.6.1 Efeito de memória permanente

Como referido na secção 1.4, um filme de PDLC é caracterizado por alternar entre um estado desligado/ligado, por aplicação de tensão eléctrica. No estado desligado, o PDLC encontra-se opaco passando a um estado ligado, de aparência transparente, por aplicação de tensão. Após a remoção da tensão, o dispositivo retorna ao seu estado original opaco.

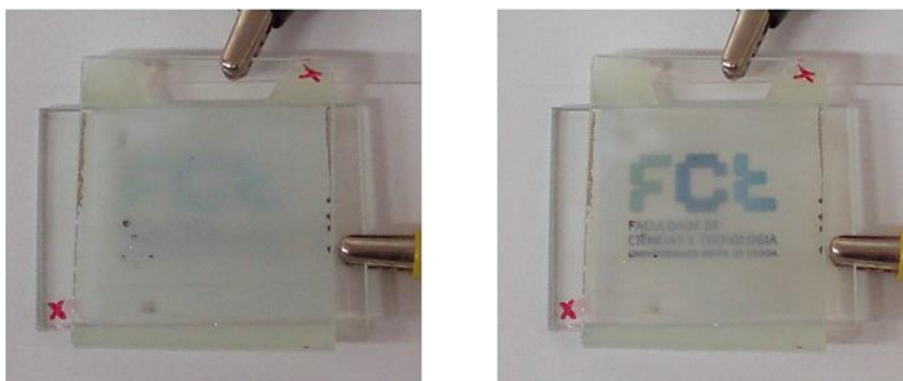


Figura 1.19: Comutação entre o estado desligado/ligado de um filme de PDLC

No entanto, em alguns dispositivos o estado transparente permanece por um longo período de tempo após a remoção do campo. Este efeito é designado por efeito de memória permanente <sup>32</sup>.

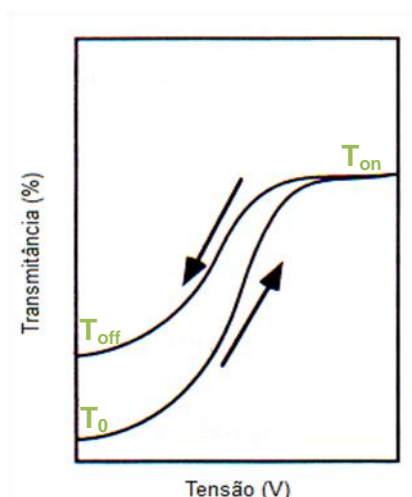


Figura 1.20: Efeito de memória permanente de um filme de PDLC

A quantificação do efeito de memória permanente pode ser feita através da medição da transmitância óptica a partir do momento em que a tensão é aplicada e removida. Desta forma, a transmissão do filme de PDLC, em percentagem, no estado de memória pode ser definida pela expressão seguinte <sup>32</sup>:

$$\text{Efeito de Memória (\%)} = \frac{T_{off} - T_0}{T_{on} - T_0} * 100$$

onde  $T_{on}$  corresponde à transmitância do filme quando a tensão é aplicada,  $T_{off}$  a transmitância depois de removida a tensão e  $T_0$  a transmitância inicial do filme <sup>32</sup>. Pode-se eliminar o efeito de memória por aquecimento do PDLC acima da temperatura de clarificação do cristal líquido.

## 1.7 Aplicações de PDLCs

Os dispositivos de PDLC oferecem uma vasta gama de potenciais aplicações, pois a versatilidade das suas propriedades electro-ópticas torna estes materiais competitivos em relação a outros dispositivos de cristais líquidos, os quais apresentam limitações inerentes à natureza do seu efeito electro-óptico ou nos requerimentos da construção da própria célula, que inviabilizam a sua utilização em certas as situações. As janelas de transparência regulável, os mostradores directos e mostradores de projecção são as aplicações mais usuais para estes dispositivos <sup>7,39</sup>.

De modo a apresentarem um bom desempenho, os dispositivos de PDLC têm que satisfazer pré-requisitos exigentes, tais como: tempo reduzido de comutação entre o



estado desligado/ligado, tensões baixas de funcionamento e um elevado contraste – grande transparência no estado ligado. No entanto, algumas vantagens tornam estes materiais de grande interesse: dispensam a utilização de polarizadores, de tratamento superficial de substratos e do uso de uma fonte de luz para o dispositivo funcionar <sup>7</sup>.

A aplicação de PDLCs em janelas de transparência regulável tornou-se parte integrante no desenvolvimento da indústria automóvel e da construção civil, embora não ofereçam protecção contra a luz incidente (a luz é maioritariamente difundida). Estas janelas podem ser transparentes no estado desactivado (para aplicação em vidros de automóveis por questões de segurança) ou opacas no estado desactivado (para aplicação em vidros de edifícios). O facto de não ser necessário a utilização de polarizadores torna estes dispositivos ideais para esta aplicação, quer pelo aspecto económico quer pela melhor transmissão ao ser aplicado um campo eléctrico <sup>7</sup>.

Na construção civil, mais precisamente em edifícios de empresas e de habitação, são várias as utilizações possíveis para as janelas de transparência regulável. Como ilustra a figura seguinte, estes dispositivos podem ser usados para criar zonas de trabalho distintas em empresas, permitindo a partição de espaços, salas de conferência e salas de controlo/observação, ou, no caso de edifícios de habitação, espaços com privacidade acrescida.



Figura 1.21: Aplicações de PDLCs

## Introdução

Os dispositivos de PDLC que apresentam efeito de memória permanente necessitam de energia apenas para transitar de um estado OFF para um estado ON: o estado ON não requer energia para se manter e a aplicação de uma pequena quantidade de calor é suficiente para que voltem ao estado inicial. São, portanto, energeticamente mais económicos o que lhes confere vantagens sobre os dispositivos já existentes.

Este tipo de dispositivo poderá ser a base de uma futura aplicação de armazenamento óptico de dados, o qual permite escrever, ler e apagar informação, tal como os sistemas digitais actuais, através de um código binário. Ambos os sistemas possuem dois estados possíveis, estado ON e OFF, sendo a transição, de um estado para outro, feita através de um estímulo, por exemplo, eléctrico.

Como mostra a figura seguinte, cada domínio (ou pixel) pode apresentar dois estados de opacidade/transparência diferentes, que representam 1 bit, correspondendo a uma de duas situações possíveis – 0 ou 1 – onde 0 corresponde, por exemplo, ao estado OFF inicialmente opaco (indicado na figura pela cor cinzenta) que, ao ser aplicada tensão eléctrica, a um ou mais pixéis seleccionados, passa para o estado ON (transparente) ao qual corresponde o estado 1. A informação escrita, isto é, a transparência ou a opacidade, pode ser lida através de um laser. O sistema converte-se no estado inicial, apagando a informação escrita, pelo aumento de temperatura do dispositivo.

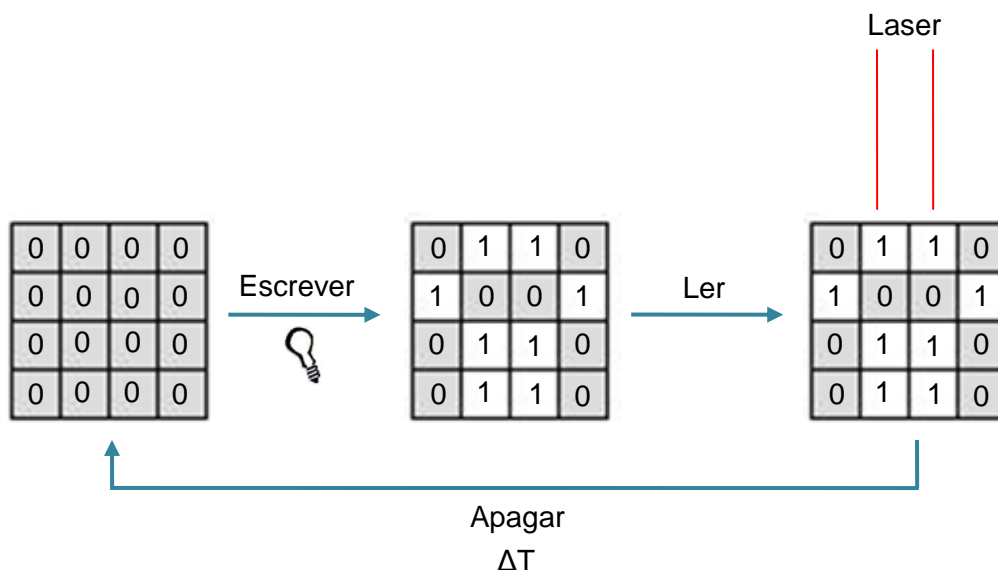


Figura 1.22: Esquema representativo da escrita digital

## 2 Materiais e Métodos

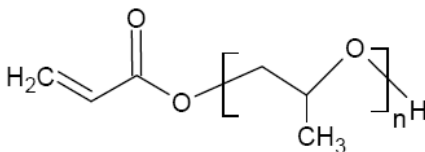
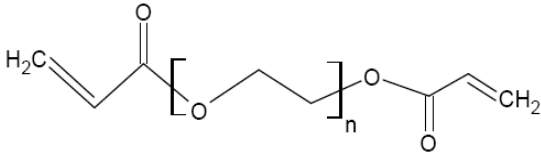
Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Dos materiais fazem parte todos os componentes usados na preparação dos PDLCs, nomeadamente os monómeros, iniciadores e cristal líquido, bem como as células usadas como suporte dos filmes de PDLC. Nos métodos será explicado os métodos de preparação das amostras de PDLC e as técnicas de caracterização das propriedades.

### 2.1 Materiais

#### 2.1.1 Monómeros

Os monómeros utilizados na realização deste trabalho são comercializados pela empresa *Sigma-Aldrich*®. Estes são adquiridos contendo uma pequena quantidade de um ou dois inibidores, o éter monometílico de hidroquinona (MEHQ) e o butil hidroxitolueno (BHT), de modo a evitar a sua auto-polimerização. Antes de proceder à sua utilização experimental, os inibidores presentes são removidos através de uma cromatografia em coluna.

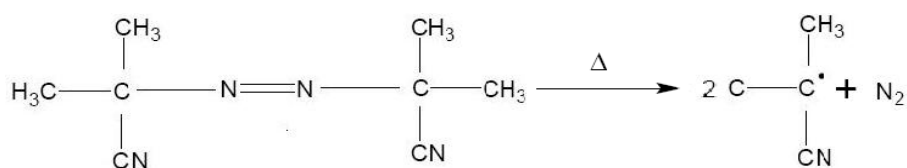
Tabela 2.1: Monómeros comerciais

Nome	Formula Molecular	Peso Molecular Médio $\overline{M}_n$
<p>Acrilato de polipropilenoglicol</p>  <p>PPGA</p>	<p><math>C_3H_3O_2[C_3H_7O]_n</math></p> <p><math>n=6,8</math></p>	~475
<p>Diacrilato de polietilenoglicol</p>  <p>PEGDA</p>	<p><math>C_6H_6O_3[C_2H_4O]_n</math></p> <p><math>n=13</math></p>	~700

### 2.1.2 Iniciadores

Foram usados dois tipos de iniciadores: térmico e fotoquímico.

Na polimerização térmica foi utilizado o iniciador 2,2-azobisisobutironitrilo, AIBN, comercializado pela *Fluka*®. A sua decomposição térmica, a uma temperatura de 64°C, dá origem a dois radicais, que estão livres para dar início à reacção de polimerização, e libertação de azoto como ilustra a Figura 2.1 <sup>36</sup>.



**Figura 2.1: Decomposição térmica do iniciador AIBN <sup>36</sup>**

Na polimerização fotoquímica foram utilizados dois iniciadores: o bis(N,N-dietilditiocarbamato de p-xileno), XDT e o 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, DMPA. Apenas o DMPA foi obtido comercialmente *Sigma-Aldrich*®, ao passo que o XDT é sintetizado.

**Tabela 2.2: Estrutura molecular dos iniciadores fotoquímicos**

Designação	Estrutura Molecular
XDT	
DMPA	

A polimerização iniciada pelo XDT possui características diferentes da polimerização convencional sendo, por isso, designada por “*iniferter polymerization*” ou “*living polymerization*”.

O iniciador XDT, quando sujeito a radiação ultravioleta, dá origem a um radical carbono e um radical contendo enxofre, o ditiocarbamilo, DTC. O radical carbono é muito reactivo quando comparado com o radical DTC, formando os centros activos que são responsáveis por reagir com o monómero, dando início à polimerização. Assim, a polimerização progride pela propagação de radicais de carbono uma vez que o outro radical é estável e relativamente inerte na propagação <sup>40,41</sup>.

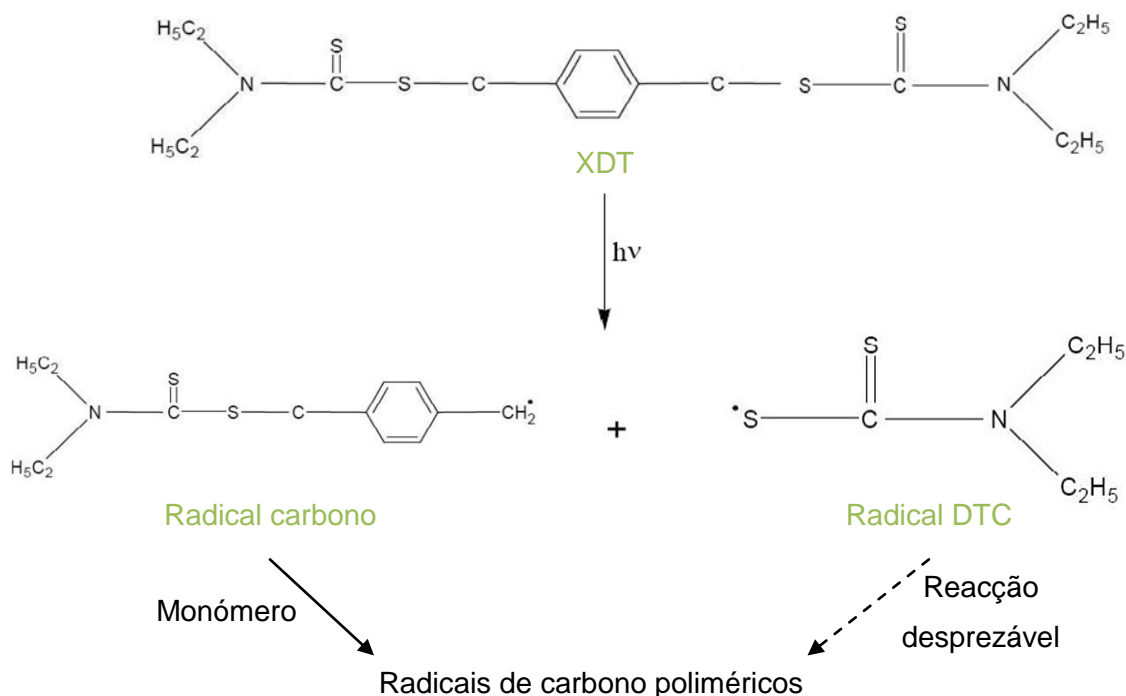


Figura 2.2: Mecanismo de polimerização do XDT

O aumento da viscosidade do meio no decorrer da polimerização - devido à formação da rede polimérica - induz a uma limitação por difusão na propagação dos radicais de carbono e, conseqüentemente, a polimerização cessa <sup>41</sup>.

Quando a radiação ultravioleta é removida, os radicais de carbono incorporados na matriz durante a polimerização são extintos pelos radicais DTC inertes que são de cadeia curta (pois eles não cresceram por propagação) e ainda móveis em conversões altas. Neste ponto, a reacção de polimerização cessa <sup>41</sup>.

A decomposição fotoquímica da molécula de DMPA, à semelhança da polimerização anterior, origina dois radicais de carbono livres para reagir com o monómero, dando assim início à polimerização. Associada a esta polimerização, encontram-se também os problemas de difusão relacionados com o aumento de viscosidade do meio, que limitam a propagação dos radicais livres. No entanto, a polimerização iniciada com o DMPA não cessa quando se retira a fonte de radiação UV, ao contrário do iniciador XDT. A reacção ainda prossegue durante um certo período de tempo, uma vez que ainda existem radicais livres com mobilidade suficiente para reagir, até terminar.

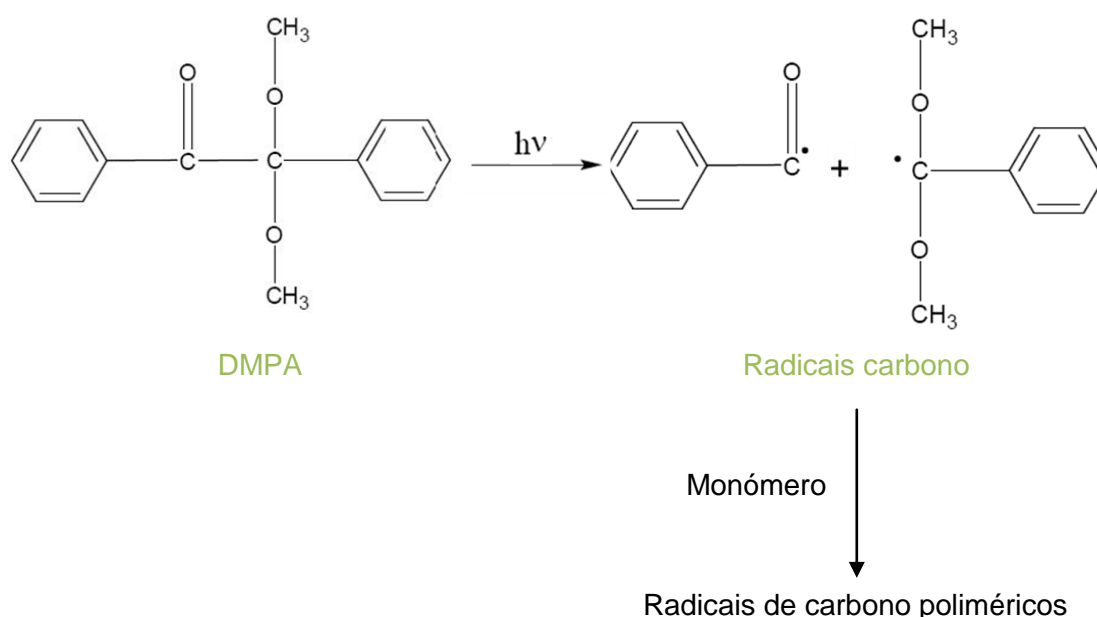


Figura 2.3: Mecanismo de polimerização do DMPA

### 2.1.3 Cristal Líquido (E7)

Neste trabalho foi utilizado o cristal líquido E7, comercializado pela *MERCK*®. Este consiste numa mistura nemática com diferentes proporções de três moléculas de cianobifenilo (5CB, 7CB e 8OCB) e de um cianotrifenilo (5CT).

Este composto é utilizado sem purificação, tal como é recebido e exibe uma temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , de  $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$  e uma temperatura de transição nemático – isotrópico de  $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>13</sup>. Na Tabela 1.1 encontra-se a composição do E7 e a temperatura de transição nemático – isotrópico,  $T_{NI}$ , dos componentes puros e da mistura. Estas temperaturas foram também determinadas experimentalmente.

### 2.1.4 Células

As células utilizadas como suporte dos filmes de PDLC, para aplicação de um campo eléctrico, são células comerciais de óxido condutor de índio e estanho, ITO, da empresa *Instec Inc*®. com as seguintes características:

Tabela 2.3: Características da célula de ITO <sup>42</sup>

Tipo	Área (mm)	Espaçamento (μm)
Alinhamento homogéneo anti-paralelo	5 x 5	20

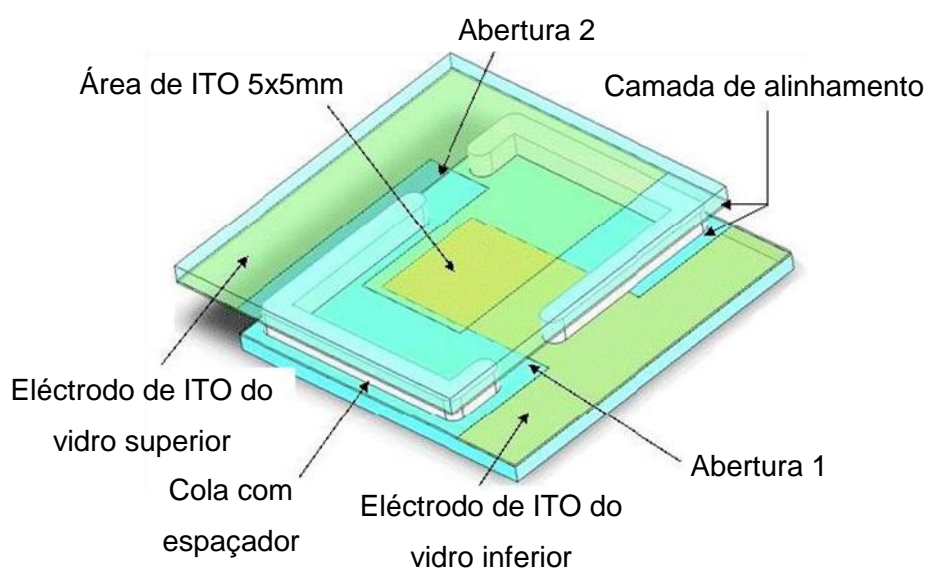


Figura 2.4: Célula de ITO <sup>42</sup>

## 2.2 Métodos

### 2.2.1 Preparação das amostras para o estudo cinético

A amostra utilizada para o estudo cinético da matriz polimérica é constituída por monómero e iniciador. Estes componentes são colocados num *eppendorf* à temperatura ambiente, pesados numa balança analítica *RADWAG*® (max=120 g e d=0,1 mg) e misturados num *Vortex Heidolph*®, *Reax Top Selecta* até se obter uma mistura homogénea.

As soluções contêm iniciador térmico AIBN ou fotoquímico XDT ou DMPA, em 1% relativamente ao peso do monómero, consoante o tipo de polimerização pretendido. A mistura é colocada entre dois discos de brometo de potássio e polimerizada.

### 2.2.2 Preparação das amostras de PDLC

A amostra de PDLC é constituída por monómero, iniciador e cristal líquido. De maneira igual à referida anteriormente, estes componentes são colocados num *ependorf* à temperatura ambiente, pesados numa balança *RADWAG*® (max=120 g e d=0,1 mg) e misturados num *Vortex Heidolph*®, *Reax Top Selecta* até se obter uma mistura homogénea.

Foram feitas soluções contendo monómero e cristal líquido numa proporção em peso de 30/70 (p/p) e de 50/50 (p/p), respectivamente. A estas misturas é adicionado o iniciador térmico AIBN ou fotoquímico XDT ou DMPA, em 1% relativamente ao peso do monómero, uma vez que, a partir de estudos anteriores, sabe-se que esta quantidade permite que a polimerização se dê na totalidade e em menos tempo.

A mistura é introduzida por capilaridade numa célula de ITO com 20 µm de espessura e polimerizada térmica ou fotoquimicamente, obtendo-se um dispositivo de PDLC.

### 2.2.3 Polimerização

As polimerizações realizadas neste trabalho são do tipo radicalar livre, caracterizadas pela quebra de uma ligação dupla C=C do monómero, na presença de um radical. O mecanismo reaccional é constituído por três etapas principais: iniciação, propagação e terminação como ilustrado na figura seguinte:

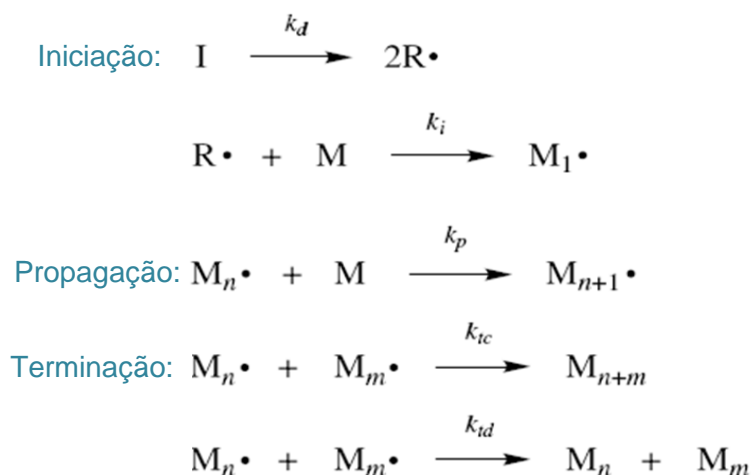


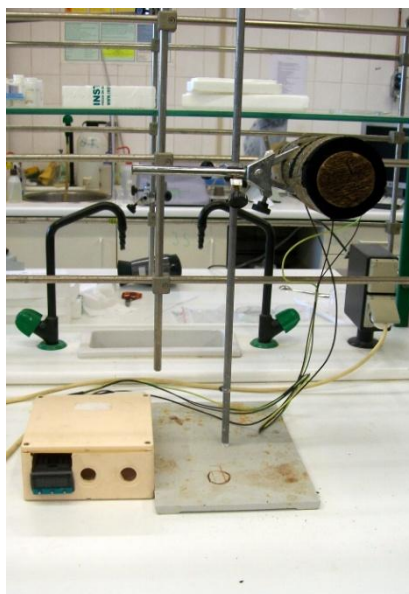
Figura 2.5: Mecanismo reaccional de polimerização radicalar livre <sup>36</sup>



### *Polimerização Térmica*

A amostra é polimerizada com o iniciador AIBN numa estufa de Inox, construída para o efeito, sendo aquecida a quatro temperaturas distintas - 55, 65, 80 e 90°C – durante um período de tempo suficiente para que se dê a polimerização do monómero.

Este período de tempo, necessário para que se dê a polimerização correspondente a cada temperatura, é determinado previamente pelas amostras utilizadas para o estudo cinético e depois aplicado na polimerização das amostras de PDLC.



**Figura 2.6: Estufa para polimerização térmica**

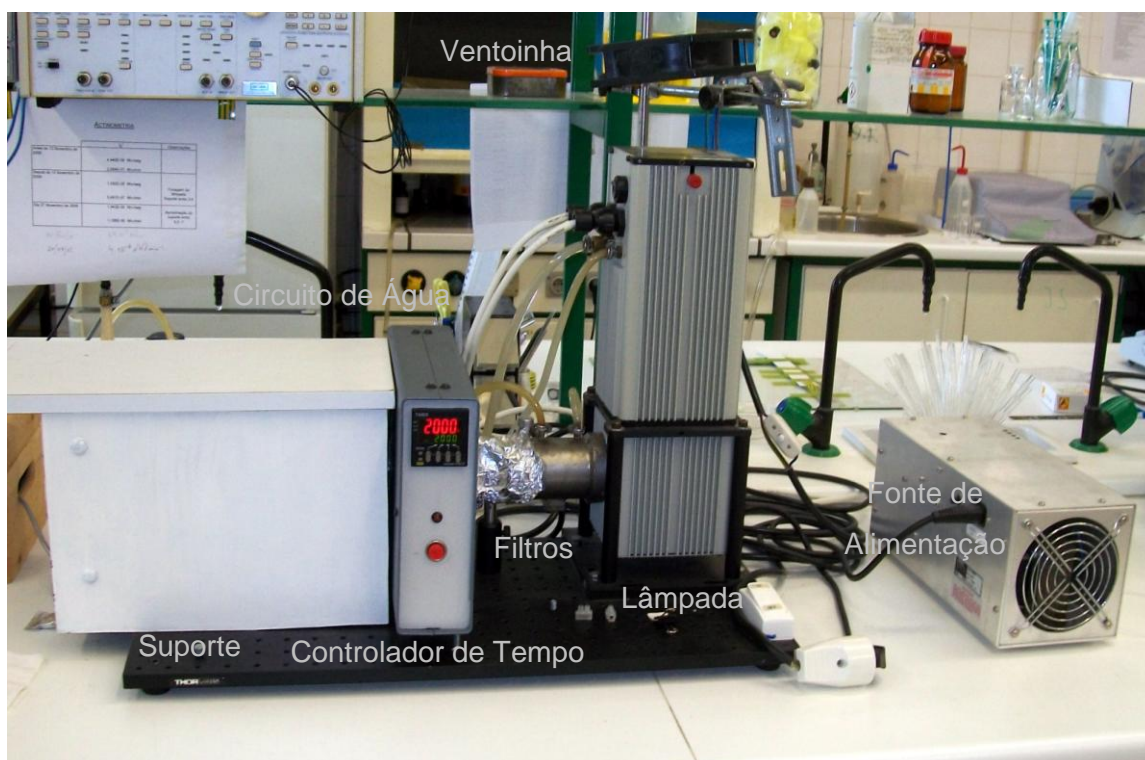
### *Polimerização Fotoquímica*

Como referido anteriormente, foram estudados dois iniciadores fotoquímicos XDT e o DMPA. A amostra é irradiada com luz ultra-violeta monocromática com um comprimento de onda de 366 nm.

A polimerização fotoquímica foi levada a cabo no equipamento *Oriel 60115*, com uma lâmpada de média pressão de 100 W, alimentada por uma fonte de alimentação *Oriel 68800*. À semelhança do procedimento anterior, ocorre durante um período de tempo necessário para que o monómero seja polimerizado, sendo este programado por um controlador (do tipo guilhotina) e contabilizado ao segundo. O compartimento da lâmpada é arrefecido por um ventilador *Sunon* e uma serpentina onde circula água. A

luz emitida com um comprimento de onda de 366 nm é seleccionada através dos seguintes filtros:

- Um filtro de água que absorver comprimentos de onda superiores a 2800 nm;
- Um filtro de vidro que absorve comprimentos de onda inferiores a 300 nm;
- Um filtro BG3 que transmite comprimentos de onda compreendidos entre 250 e 500 nm;
- Um filtro que transmite comprimentos de onda compreendidos entre 360 e 370 nm.



**Figura 2.7: Equipamento para polimerização fotoquímica**

O número de fótons emitidos pela lâmpada e absorvidos pela amostra foi determinado através do actinómetro de oxalato de ferro, cujo procedimento se encontra em anexo (ver Anexo I). A actinometria química permite o cálculo da intensidade da radiação de acordo com a expressão:

$$I_0^\lambda = F^\lambda \frac{\Delta A^{510}}{\Delta t} \quad \text{N}h\nu\text{min}^{-1}$$

onde,  $F^\lambda = 2,775 \times 10^{-6}$  para um comprimento de onda de 366 nm. Determinou-se, deste modo, que a lâmpada usada neste trabalho experimental emite fótons com uma intensidade de  $I_0^\lambda = 6,188 \times 10^{-8} \text{ N.h.v.s}^{-1}$ .

## 2.3 Métodos analíticos

### 2.3.1 Espectroscopia FTIR (*Fourier Transform Infrared*)

Na espectroscopia FTIR a radiação infravermelha passa através da amostra, sendo parte dessa radiação absorvida e parte transmitida, resultando num espectro. Esta radiação quando absorvida faz com que os átomos das moléculas vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem, levando a um aumento no nível de energia vibracional.

Esta absorção é detectada no espectro resultante que representa uma “impressão digital” da amostra, uma vez que cada material é uma combinação única de átomos. Deste modo, dois materiais diferentes não produzem o mesmo espectro, pelo que esta técnica permite uma análise útil (análise qualitativa) para caracterização de materiais.

Podem ser caracterizados por esta técnica materiais orgânicos (incluindo polímeros) e alguns compostos inorgânicos. A espectroscopia de FTIR supera as outras técnicas de espectroscopia de infravermelho permitindo a medição de todas as frequências de infravermelho ao mesmo tempo e que estas sejam feitas muito rapidamente, normalmente, na ordem do segundo. O sinal resultante é denominado de interferograma que, não podendo ser interpretado directamente, é “descodificado” pelo método matemático designado de transformada de Fourier <sup>43</sup>.

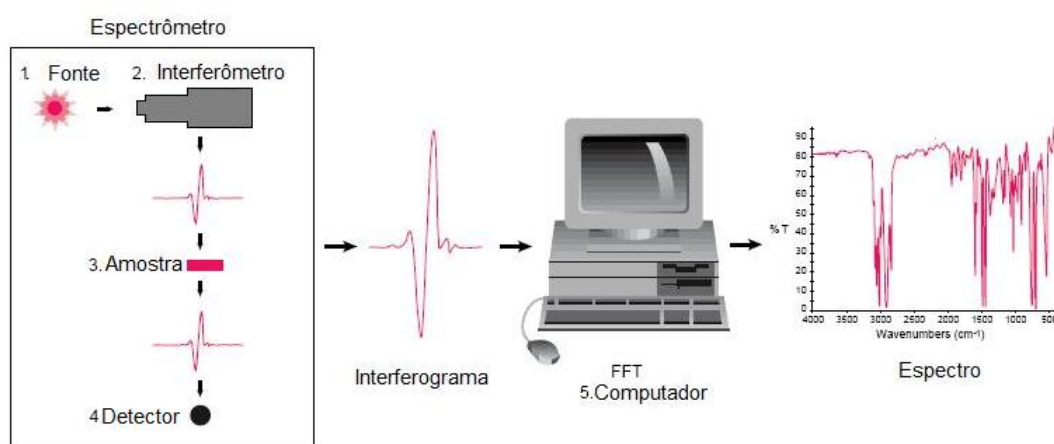


Figura 2.8: Processo de análise de uma amostra por espectroscopia FTIR <sup>43</sup>

O processo de análise pode ser repetido inúmeras vezes, sendo o espectro final o somatório dos ciclos efectuados. Neste trabalho experimental os espectros foram analisados no *ATI Mattson/Unicam Genesis Series FTIR™*, com repetição do ciclo de 32x demorando apenas alguns segundos para a sua aquisição.

### *Preparação das amostras para FTIR*

Foram preparados dois discos de brometo de potássio e colocada uma gota da mistura a analisar (ver secção 2.2.1) entre os discos. A amostra é colocada num suporte adequado e polimerizada, térmica ou fotoquimicamente, sendo analisada por FTIR em intervalos de tempo regulares.

A evolução da conversão do monómero em polímero pode ser acompanhada pela espectroscopia de FTIR, através de uma aplicação do *Microsoft Office Excel™* desenvolvida para este efeito. O cálculo para a conversão é feito utilizando uma relação entre os picos de absorção do espectro de IR, de maneira idêntica à descrita por Lee, 2003 e Choe, 2005, dado pela seguinte expressão <sup>44,45</sup>:

$$\eta = 1 - \frac{A^{C=C} A_0^{C=O}}{A_0^{C=C} A^{C=O}}$$

onde  $A^{C=C}$  é a absorvância correspondente à ligação dupla carbono – carbono do grupo acrilato presente nos monómeros em estudo, que se situa a um comprimento de onda  $1640 \text{ cm}^{-1}$  e  $A^{C=O}$  é a absorvância correspondente à ligação dupla carbono - oxigénio do grupo carbonilo associada a um comprimento de onda  $1720 \text{ cm}^{-1}$ . À medida que a polimerização progride a intensidade da banda C=C diminui, pois as ligações duplas são consumidas e as moléculas ligam-se entre si por ligações simples formando, deste modo, a matriz polimérica.

### **2.3.2 Estudos Electro-ópticos**

A tensão que é necessária aplicar a um dispositivo para que este tenha uma resposta electro-óptica é uma das características de maior interesse na caracterização dos filmes de PDLC.

Através de estudos electro-ópticos dos dispositivos é possível a determinação de parâmetros que quantificam a sua transmitância bem como a variação desta com a tensão aplicada, permitindo também a identificação de PDLCs que possuam efeito de histerese ou efeito de memória permanente.



A montagem experimental utilizada para os estudos EO é composta por um espectrofotômetro de vector de díodos, um gerador, amplificador de corrente e um amplificador de sinal. Neste trabalho experimental foi utilizado o espectrofotômetro *Avantes®*, *AvaLight – DHS* e *AvaSpec 2048*, que emite luz na gama do UV/Visível, utilizando-se um comprimento de onda de 633 nm. O gerador (*Wavetek 20MHz Synthesized Function Generator Model 90*) produz o pulso eléctrico, criando uma corrente alterna de baixa amplitude entre 0 V e 27 V que por sua vez está ligado a um amplificador de corrente (*Vtrek TP-430*), que aumenta a tensão para 47 V e a um transformador que funciona num modo inverso que amplia a tensão de entrada por uma razão de 220/9 V. A tensão aplicada é medida através de um multímetro.

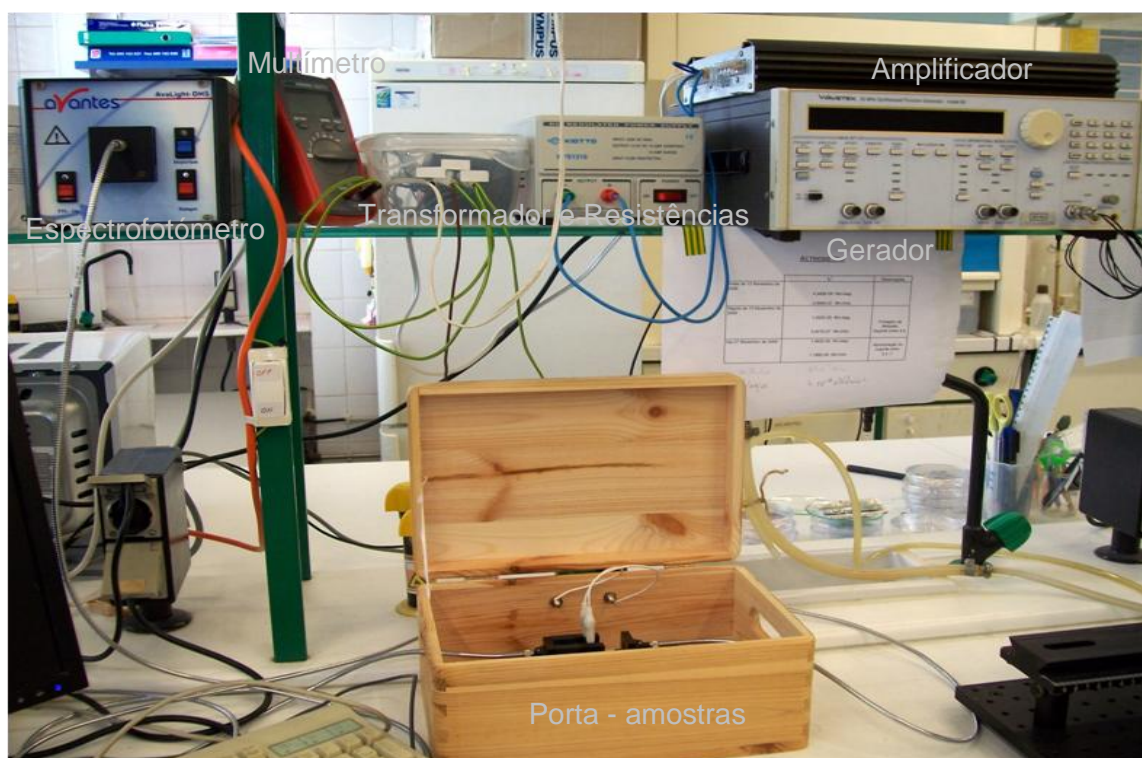


Figura 2.9: Montagem experimental para os estudos electro-ópticos

Ao sistema são acopladas duas resistências, a resistência de 1  $\Omega$  tem como objectivo proteger o gerador de curto-circuitos e a resistência de 150 k $\Omega$  tem a finalidade de padronizar a tensão.

O estudo encontra-se dividido em três ciclos: cada um destes ciclos tem 35 pontos experimentais e cada ponto (transmitância vs tensão) é feito ao longo de 1 segundo.

Os três ciclos correspondem a 1/3, 2/3 e 3/3 da tensão máxima aplicada (400 V). O pulso é accionado à amostra aos 10 ms do ciclo e tem a duração de 200 ms.

Os estudos electro-ópticos realizados aos filmes de PDLC preparados tiveram como principal objectivo a determinação do parâmetro  $V_{90}$ . Este parâmetro corresponde à tensão que é necessária aplicar ao dispositivo para que este atinja 90% da transmitância máxima. É um valor usualmente utilizado na comparação de PDLCs, pretendendo-se um valor de  $V_{90}$  baixo para um bom desempenho, uma vez, que quanto menor for a tensão necessária para comutar entre estados mais eficiente será o dispositivo <sup>3</sup>.

De modo semelhante, o tempo de resposta do dispositivo à aplicação/remoção da tensão é outro parâmetro de interesse. O tempo de resposta está relacionado com o tempo necessário para que as moléculas de cristal líquido se alinhem segundo o campo eléctrico aplicado e à alteração desse alinhamento após a remoção do campo<sup>3</sup>.

### 2.3.3 Microscópio de Luz Polarizada (*Polarized Optical Microscopy, POM*)

A microscopia de luz polarizada é uma técnica que permite observar e fotografar a morfologia de materiais opticamente anisotrópicos (birrefringentes). O microscópio de luz polarizada possui dois filtros polarizadores: um polarizador colocado no percurso do feixe de luz antes de atingir o material e um analisador no tubo entre a objectiva e a ocular (ver Figura 2.10). Um ou ambos os polarizadores devem ser rotativos, permitindo duas posições de observação: com os polarizadores cruzados, o analisador não transmite a luz proveniente do polarizador ou com os polarizadores alinhados, havendo transmissão da luz. O contraste resultante observado na imagem surge a partir da interacção do plano de luz polarizada com a amostra birrefringente, produzindo assim dois componentes perpendiculares: o raio ordinário e o raio extraordinário <sup>46</sup>.

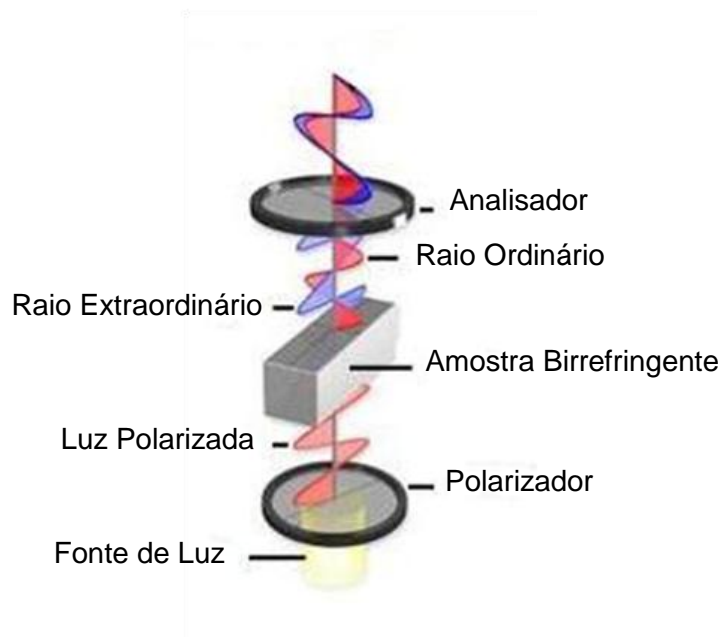


Figura 2.10: Esquema de funcionamento do POM <sup>46</sup>

Neste trabalho experimental foram observadas amostras de cristal líquido e amostras de uma mistura homogênea de cristal líquido e monómero num microscópio *Olympus® BH-2* e as fotografias obtidas por uma câmara *Olympus Camedia C-5060*, incorporada na ocular do microscópio.

Da observação ao microscópio de luz polarizada das amostras de cristais líquidos (E7, 5CB, 7CB, 8OCB e 5CT), com polarizadores cruzados, resulta uma imagem com zonas claras e zonas escuras, devido à característica birrefringente destes materiais. As zonas escuras significam que as moléculas de cristal líquido encontram-se alinhadas segundo um dos polarizadores enquanto as zonas claras indicam que as moléculas não estão orientadas segundo nenhum dos polarizadores deixando passar a luz incidente, pelo que, a imagem observada é mais clara.

Da observação ao microscópio de luz polarizada, com polarizadores cruzados, das amostras da mistura homogênea de cristal líquido E7 e monómero, resulta uma imagem escura característica de uma mistura isotrópica, uma vez que o cristal líquido E7 encontra-se orientado em todas as direcções, entre as quais a direcção de um dos polarizadores.

### **2.3.4 Microscopia Electrónica de Varrimento (*Scanning Electronic Microscopy, SEM*)**

A microscopia electrónica de varrimento permite a observação e caracterização de materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos a uma escala nanométrica (nm) ou micrométrica ( $\mu\text{m}$ ). A análise por SEM tem como princípio de funcionamento a incidência de um feixe de electrões na superfície da amostra, permitindo a obtenção de imagens de alta resolução da superfície dos materiais.

Recorreu-se a esta técnica para estudar a estrutura da matriz polimérica dos filmes de PDLC preparados e, através de imagens da textura interna destas amostras, avaliar a dimensão dos espaços formados pelo cristal líquido na matriz. As amostras foram analisadas no microscópio de varrimento *Hitachi S-2400*, instalado no Instituto Superior Técnico (IST).

#### *Preparação das amostras para SEM*

Foram preparadas células de ITO de 20  $\mu\text{m}$  de espessura com a mistura a analisar (ver secção 2.2.2) e polimerizadas térmica ou fotoquimicamente. Depois de polimerizadas, as células de ITO são cortadas com um cortador de vidro e imersas em diclorometano, de modo a remover o cristal líquido, e secas à temperatura ambiente. Para se proceder à análise por SEM a amostra precisa de ser condutora, pelo que é colada num disco de alumínio e coberta com uma fina camada de ouro de 3 a 6 Å.



### 3 Resultados Experimentais e Discussão

Neste capítulo serão descritos e discutidos os resultados experimentais obtidos no decorrer deste trabalho.

Tendo como objectivo estudar a influência da velocidade de polimerização na morfologia e, conseqüentemente, na eficiência das propriedades electro-ópticas dos filmes de PDLC preparados, foram investigados e comparados dois monómeros, o PPGA e o PEGDA.

A reacção de polimerização destes monómeros foi seguida pelo método de FTIR e a caracterização dos filmes resultantes foi feita recorrendo a diferentes métodos de análise, nomeadamente: POM, EO e SEM.

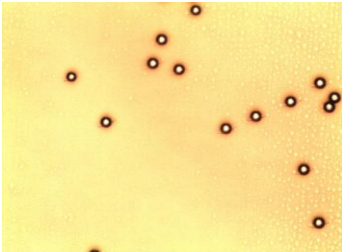
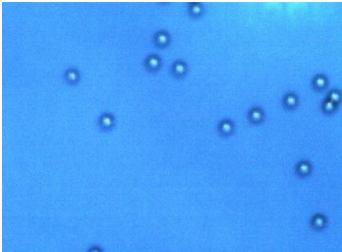
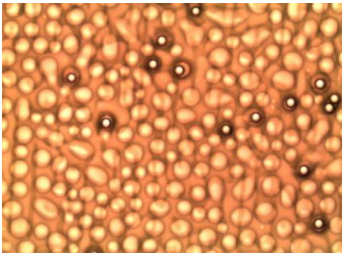
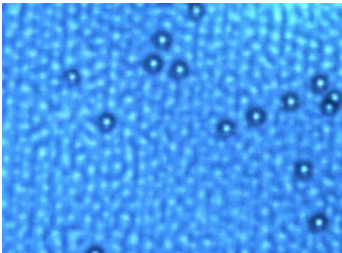
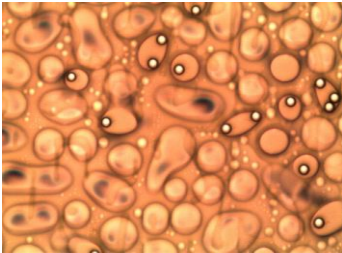
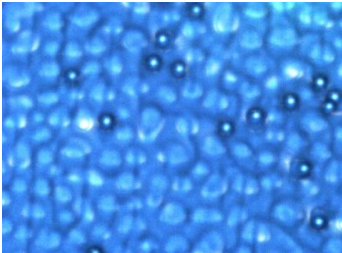
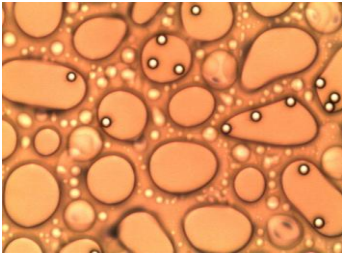
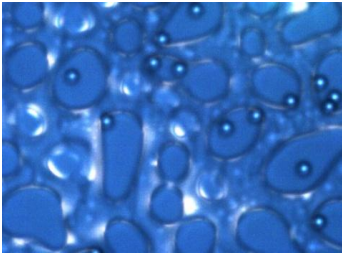
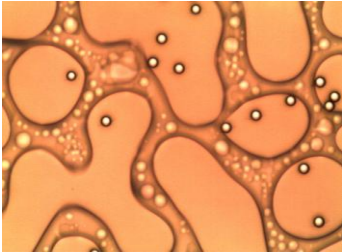
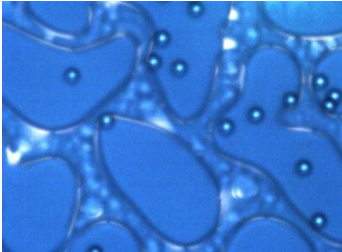
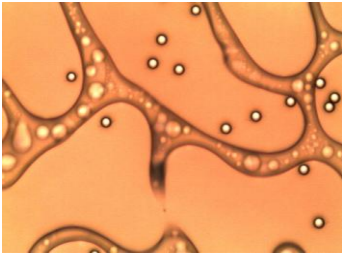
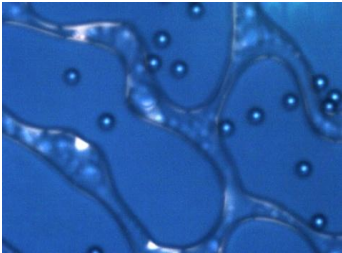
Antes de proceder ao estudo cinético das matrizes poliméricas resultantes destes sistemas, foi determinada experimentalmente a temperatura de transição nemático – isotrópico do cristal líquido E7 e dos seus componentes puros.

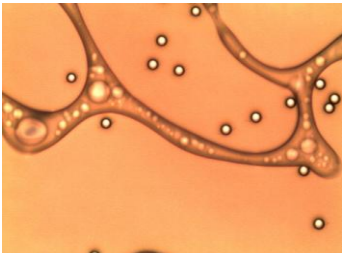
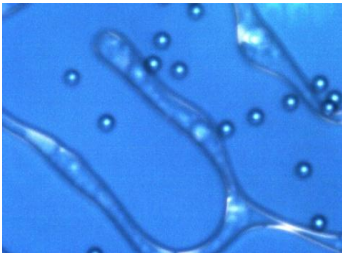
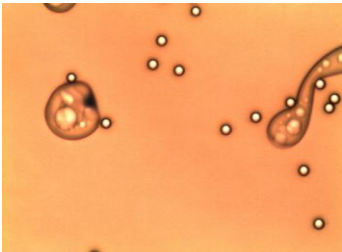
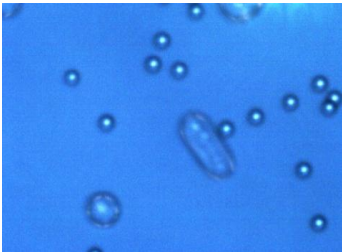
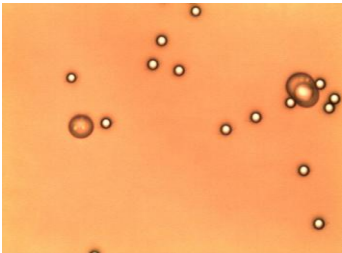
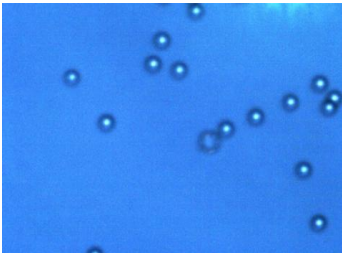
#### 3.1 Temperatura de transição nemático - isotrópico

Previamente à preparação dos filmes de PDLC, foi determinada experimentalmente a temperatura de transição do cristal líquido E7 e dos seus componentes puros (5CB, 7CB, 8OCB e 5CT). A medição da temperatura de  $T_{NI}$ , juntamente com a temperatura de transição vítrea, permite definir a gama de temperatura operacional do dispositivo de PDLC sendo esta, para aplicação em janelas de transparência regulável, descrita na literatura entre -20 e 60 °C<sup>7,26</sup>.

Na tabela seguinte encontram-se as fotografias tiradas por POM das alterações do cristal líquido E7, contido numa célula de ITO, através do aumento gradual de temperatura. Para tal recorreu-se ao microscópio de luz polarizada, ao qual foi acoplado uma platina Mettler FP 9, e feito um varrimento de temperatura de 55 a 59 °C, a uma velocidade de 1 °C/min. As fotografias são obtidas com polarizadores alinhados e com polarizadores cruzados com uma ampliação de 10x da ocular e 10x da objectiva.

Tabela 3.1: Temperatura de transição nemático - isotrópico do E7

Temperatura (°C)	Polarizadores alinhados	Polarizadores cruzados
56,1		
$T_{NI}$ 56,3		
56,6		
56,9		
57,2		
57,4		

Temperatura (°C)	Polarizadores alinhados	Polarizadores cruzados
57,6		
58,1		
58,6		

Como indica a Tabela 3.1, a gama de temperatura de transição nemático – isotrópico do E7 utilizado neste trabalho encontra-se centrada nos 57,5 °C, pelo que a gama operacional encontra-se dentro do descrito na literatura como adequado para este tipo de aplicação.

No entanto, este intervalo pode sofrer algumas alterações quando o E7 é usado na presença de outros compostos, como por exemplo, na presença de polímeros ou de outras substâncias consideradas impurezas. A temperatura de transição nemático-isotrópico diminui com a adição de outras substâncias, pela mesma razão que a temperatura de fusão de um líquido diminui quando outras substâncias não voláteis se adicionam a ele. No entanto, se adicionar um outro nemático, a zona de existência da fase nemática pode ser aumentada pela adição das duas regiões dos dois nemáticos.

Pelas fotografias obtidas por POM pode-se observar que o cristal líquido, ao atingir a  $T_{NI}$ , comporta-se como líquido isotrópico pelo que ao ser atravessado pela luz, sendo observado entre polarizadores cruzados, apresenta uma imagem escura, o que significa que os directores encontram-se distribuídos aleatoriamente havendo sempre direcções que coincidem com o alinhamento de um dos polarizadores.

As temperaturas de  $T_{NI}$  dos componentes puros do E7, apresentadas na tabela seguinte, foram determinadas segundo o mesmo método analítico anterior, estando em concordância com o descrito na literatura.

**Tabela 3.2: Temperatura de transição nemático - isotrópico dos componentes puros do E7** <sup>12,14,15</sup>

Componentes puros	$T_{NI}$ Experimental (°C)	$T_{NI}$ (°C)
5CB	35,5	35,3
7CB	43,1	42,8
8OCB	81,1	80
5CT	239,8	240

## 3.2 Estudo cinético

### 3.2.1 Polimerização Térmica

De modo a estudar a influência da velocidade de polimerização na morfologia e, consequentemente a eficiência das propriedades electro-ópticas dos filmes de PDLC preparados, realizou-se *a priori* um estudo cinético de formação das matrizes poliméricas utilizadas.

As matrizes foram preparadas a partir de dois monómeros, o PPGA (1% AIBN) e PEGDA (1% AIBN) como descrito na secção 2.2.1 e polimerizadas termicamente a quatro temperaturas distintas – 55, 65, 80 e 90 °C. A evolução da polimerização ao longo do tempo é acompanhada através de espectroscopia de FTIR, como referido na secção 2.3.1, onde a polimerização pode ser confirmada pela diminuição da intensidade da banda correspondente à ligação dupla carbono - carbono do grupo acrilato, dos respectivos monómeros, que se situa num comprimento de onda de 1640  $\text{cm}^{-1}$ . Ao se dar início à reacção de polimerização, as ligações duplas C=C dos grupos são consumidas, e as moléculas ligam-se entre si, por ligações simples, formando assim a matriz polimérica. Normalmente, esta termina quando todas as ligações duplas C=C são consumidas. Esta diminuição da banda ao longo do tempo, para ambos os monómeros, é observada na Figura 3.1 e Figura 3.2 para a polimerização térmica a 55 °C.

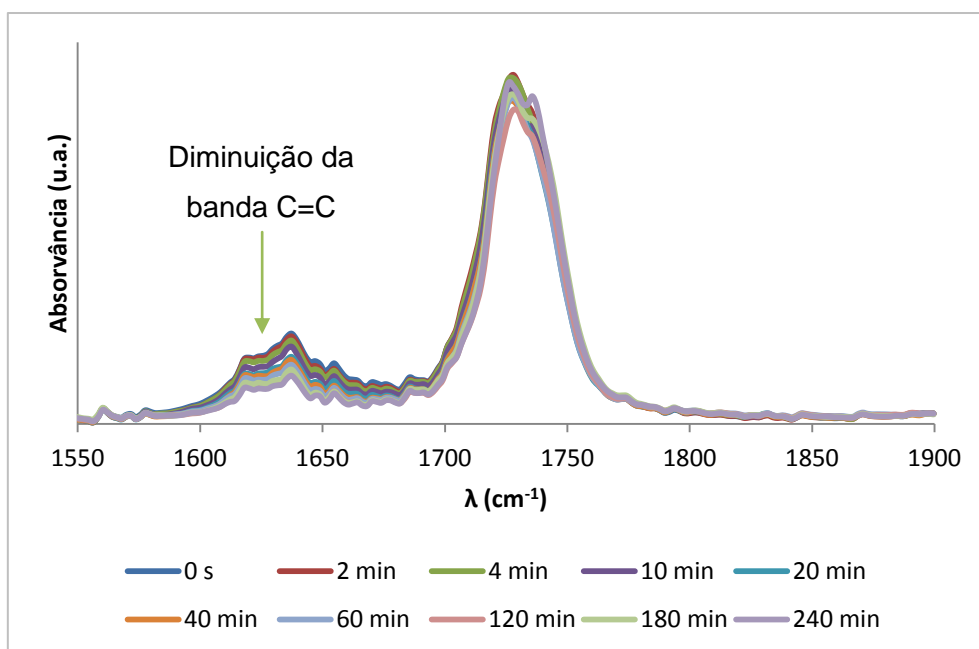


Figura 3.1: Espectro de FTIR do PPGA (1% AIBN) polimerizado termicamente a 55 °C

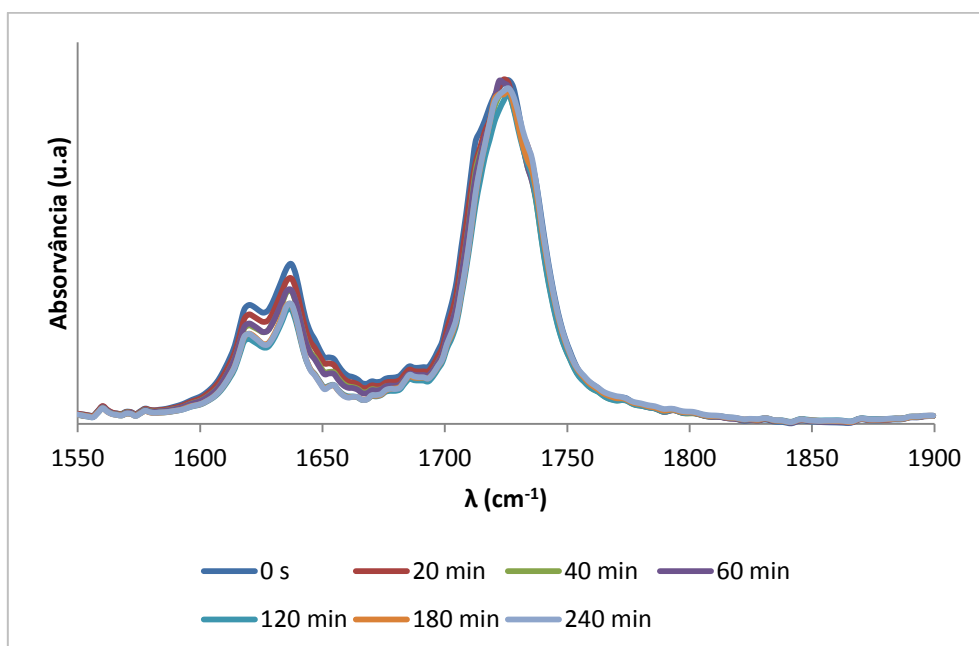


Figura 3.2: Espectro de FTIR do PEGDA (1% AIBN) polimerizado termicamente a 55 °C

A análise quantitativa da evolução da polimerização não pode ser feita através da determinação da concentração/massa de monómero, tendo de ser feita através da diminuição do número de ligações duplas carbono – carbono presentes ao longo do tempo, sendo o parâmetro de absorvância inicial  $A_0^{C=C}$  o valor relacionado com o número de ligações duplas presentes antes da reacção de polimerização ter início.

Este método apresenta algumas limitações, como por exemplo, a dificuldade de preparar amostras idênticas – com a mesma quantidade de solução e com a mesma

espessura entre os discos de brometo de potássio que suportam a amostra – pelo que foram realizadas várias repetições dos ensaios para cada temperatura de modo a garantir a validade dos resultados obtidos. Os tempos de polimerização correspondentes a cada temperatura são:

**Tabela 3.3: Tempos de polimerização dos ensaios realizados a diferentes temperaturas**

Tempo de polimerização (min)	Temperatura de polimerização (°C)			
	55	65	80	90
PPGA (1% AIBN)	240	180	150	120
PEGDA (1% AIBN)	240	240	150	120

Com base na análise dos espectros de FTIR correspondentes a cada ensaio procedeu-se à determinação da conversão do monómero numa aplicação criada no *Microsoft Office Excel™* desenvolvido para este efeito. Este cálculo é feito utilizando uma relação entre os picos de IR, de uma maneira semelhante à descrita por Lee, 2003 e Choe, 2005<sup>44,45</sup>. A utilização de um parâmetro interno (banda C=O) no cálculo da conversão é outro modo de garantir a validade destes resultados. A intensidade da banda correspondente à ligação dupla carbono – oxigénio do grupo carbonilo presente nos monómeros, situada a um comprimento de onda de  $1720\text{ cm}^{-1}$ , deverá permanecer constante ao longo da polimerização. Pelas figuras anteriores, apesar de se verificar uma ligeira alteração da banda C=O, como esta se utiliza como padrão interno no cálculo da conversão, esta alteração não compromete o resultado obtido.

Para o ensaio a uma temperatura de  $55\text{ °C}$  foram obtidos os seguintes perfis de conversão para cada monómero:



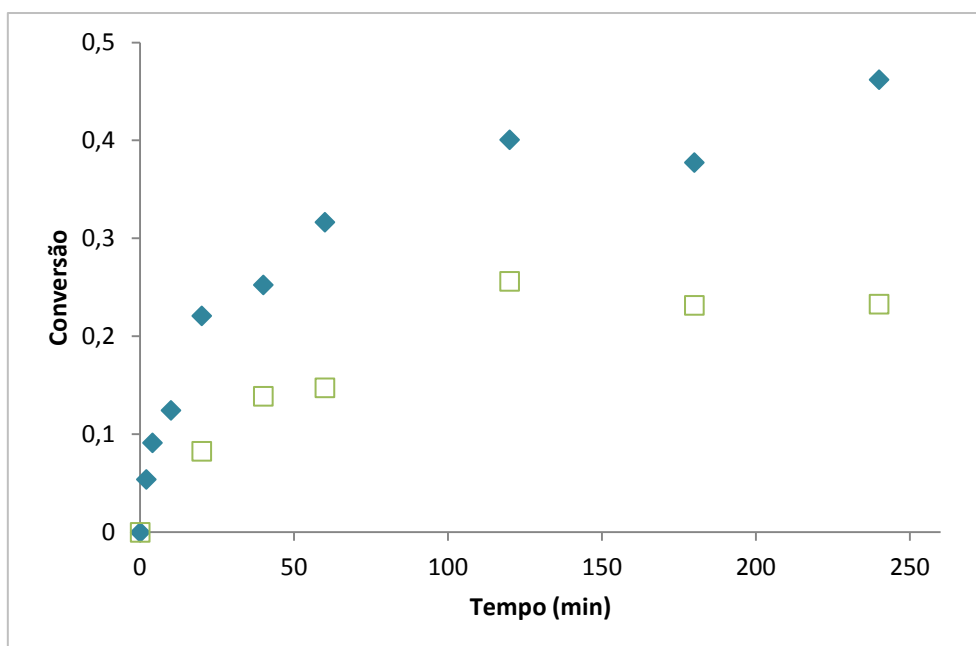


Figura 3.3: Conversão do PPGA (1% AIBN) (♦) e do PEGDA (1% AIBN) (□) a 55 °C

Dos perfis obtidos conclui-se que o monómero PPGA apresenta uma conversão de 46% em polímero e o PEGDA apresenta uma conversão de 26%, as quais são obtidas, para ambos os monómeros, após 120 minutos.

A reacção de polimerização termina após ser alcançado um patamar, ao qual pode ser atribuído a conversão máxima,  $\eta_{\text{máx}}$  e um tempo óptimo de polimerização,  $t_{\text{op}}$ . O avanço da reacção de polimerização implica um aumento da viscosidade da mistura, o que será responsável pela diminuição acelerada da mobilidade das espécies reactivas e pelo facto da reacção nunca ser completa. No entanto, em ambos os casos não é alcançado um patamar bem definido, pelo que se pode concluir que a reacção de polimerização ocorre muito lentamente.

Para o ensaio a uma temperatura de 65 °C as conversões obtidas foram as seguintes:

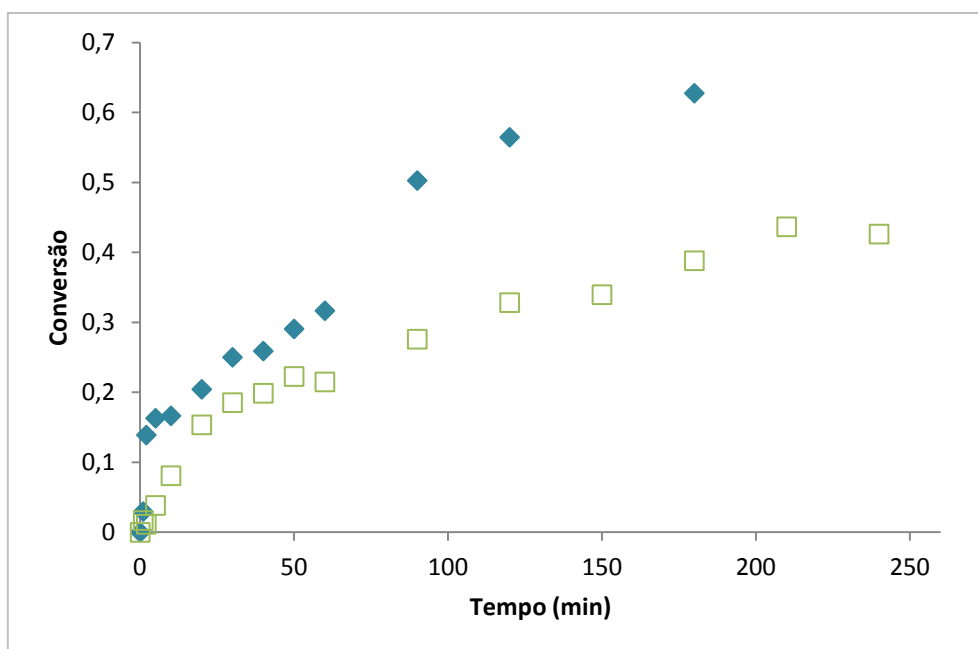


Figura 3.4: Conversão do PPGA (1% AIBN) (♦) e do PEGDA (1% AIBN) (□) a 65 °C

Dos perfis obtidos conclui-se que ao fim de 120 minutos o monómero PPGA atingiu uma conversão de 63% em polímero, valor correspondente à conversão máxima e à definição de um patamar.

Em relação ao PEGDA, estamos perante uma reacção de polimerização mais demorada, sendo o patamar apenas alcançado ao final de 210 minutos de reacção, tendo sido obtida uma conversão máxima de, aproximadamente, 44%. Embora os dados apresentados para o monómero PPGA não revelem um patamar bem definido, este foi confirmado pelo ponto ao fim de tempo infinito.

Para os ensaios realizados a uma temperatura de 80 °C foram obtidos os seguintes perfis de conversão para cada monómero:



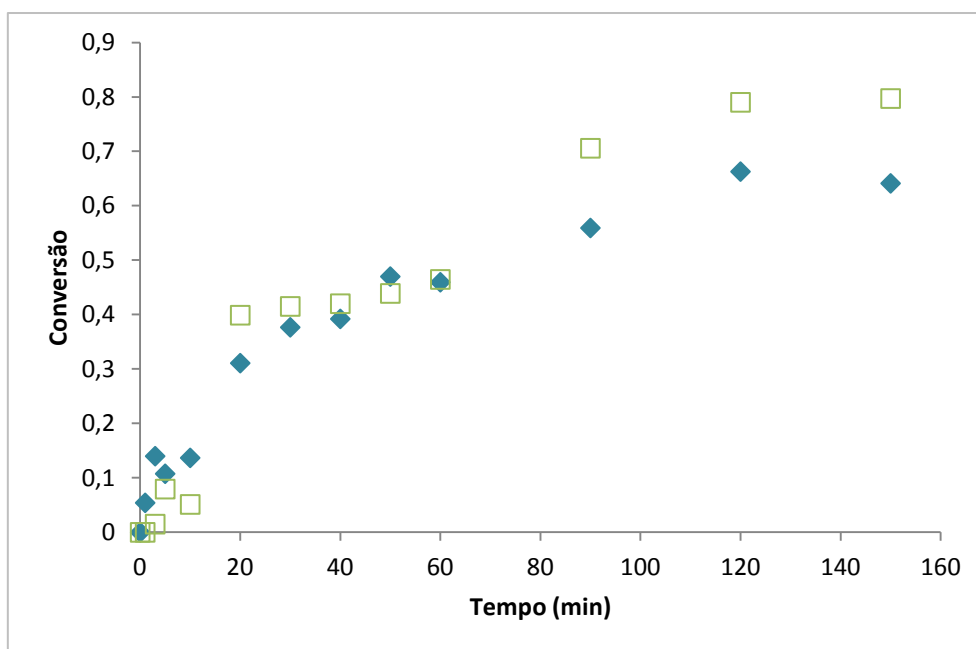


Figura 3.5: Conversão do PPGA (1% AIBN) (♦) e do PEGDA (1% AIBN) (□) a 80 °C

Foram obtidos patamares bem definidos para os dois monómeros aos 120 minutos, os quais correspondem a uma conversão máxima de 66% e de 79% para o PPGA e PEGDA, respectivamente. Comparando o perfil de conversão a 80 °C com os perfis a temperaturas mais baixas verifica-se que a conversão do monómero PEGDA é superior à de PPGA podendo este factor estar relacionado com a diminuição da viscosidade e, conseqüente, aumento de mobilidade das espécies envolvidas a temperaturas mais elevadas.

Para o ensaio a uma temperatura de 90 °C as conversões obtidas foram as seguintes:

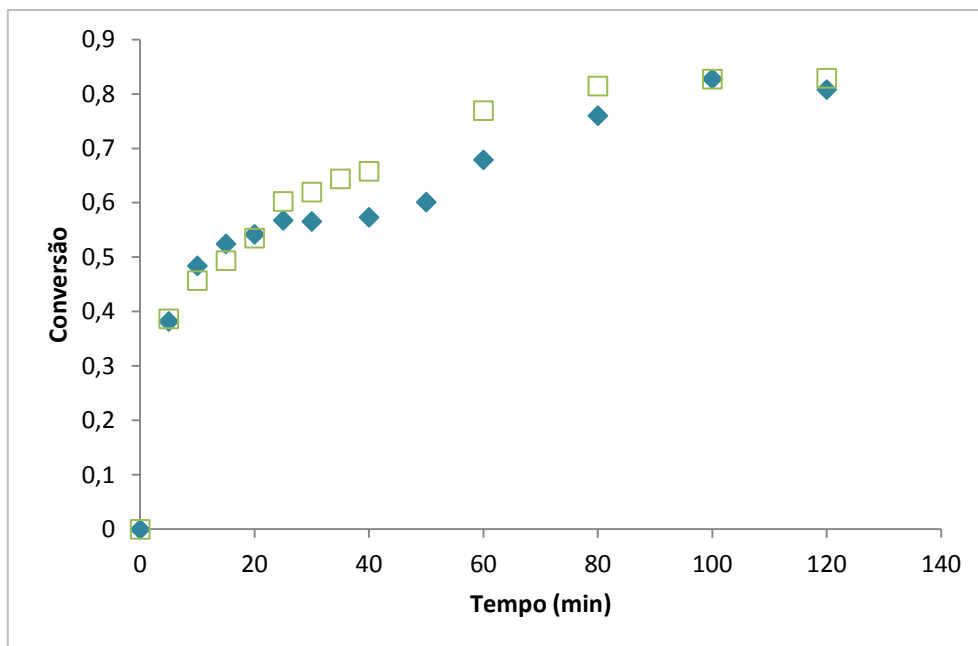


Figura 3.6: Conversão do PPGA (1% AIBN) (♦) e do PEGDA (1% AIBN) (□) a 90 °C

Dos perfis obtidos às polimerizações realizadas a 90 °C, nos quais é visível a formação de um patamar bem definido, conclui-se que os monómeros atingem uma conversão máxima de 83% após terem apenas decorrido 100 minutos de reacção de polimerização.

Após análise dos perfis obtidos para cada uma das temperaturas ensaiadas, observa-se que o aumento da temperatura favorece a conversão em ambos os monómeros. Tal como esperado, à medida que a temperatura aumenta a reacção de polimerização torna-se mais rápida, facto que pode ser confirmado pela diminuição do  $t_{op}$  de polimerização, conduzindo a conversões de monómero em polímero superiores. Na tabela seguinte é apresentado um resumo dos resultados obtidos ao longo da temperatura, sendo descritas as conversões máximas obtidas e o tempo de reacção necessário para as atingir.

Tabela 3.4: Resumo dos perfis de conversão

Temperatura (°C)	PPGA		PEGDA	
	$\eta_{m\acute{a}x}$ (%)	$t_{op}$ (min)	$\eta_{m\acute{a}x}$ (%)	$t_{op}$ (min)
55	46	-	26	-
65	63	180	44	210
80	66	120	79	120
90	83	100	83	100

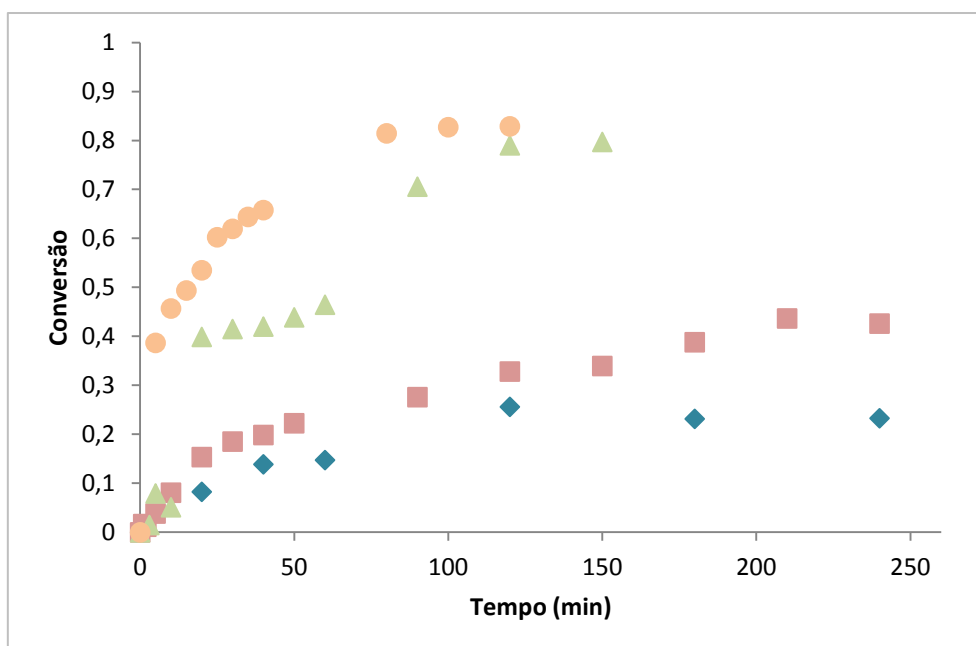


Figura 3.7: Conversão do PEGDA (1% AIBN) a 55 °C (◆), a 65 °C (■), a 80 °C (▲) e a 90 °C (●)

O comportamento dos monómeros difere mais para valores de temperatura baixas – 55 e 65 °C – pelo que o efeito da viscosidade, destes sistemas isentos de solvente, é um factor a ser considerado: a estas temperaturas a viscosidade é maior o que limita a mobilidade das espécies reactivas para formar ligações e, consequentemente, a capacidade de a reacção se dar na totalidade <sup>37,44,47</sup>.

No entanto, o efeito da viscosidade por si só não é suficiente para explicar a diferença observada nos monómeros a temperaturas baixas, uma vez que estes valores não diferem muito (ver Anexo 6.2) de um sistema para outro. O tamanho e reticulação da cadeia influenciam também a reacção de polimerização <sup>47</sup>.

O monómero PEGDA possui uma cadeia maior e reticulada que, à medida que decorre a reacção de polimerização, forma rapidamente uma estrutura rígida que irá opor-se à mobilidade das espécies envolvidas. Para valores de temperatura elevadas – 80 e 90 °C – a viscosidade do sistema diminui e, logo, as espécies reactivas mantêm a mobilidade, resultando em reacções com maiores valores de conversão, como é visível na figura seguinte. A estas temperaturas os monómeros comportam-se da maneira semelhante.

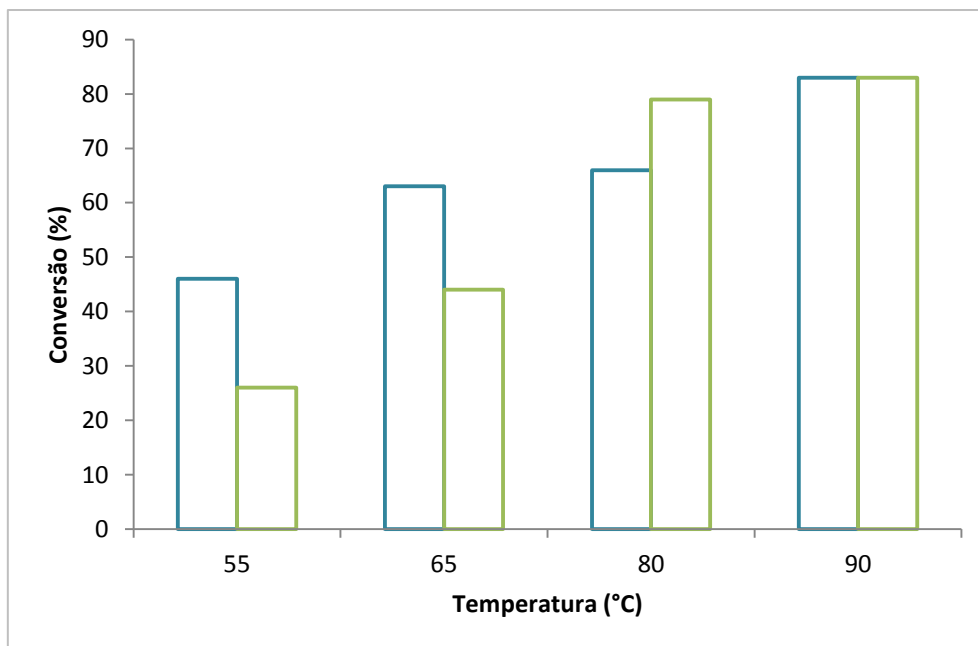


Figura 3.8: Variação da conversão em função da temperatura (PPGA (1% AIBN) (□) e PEGDA (1% AIBN) (□))

### 3.2.2 Determinação dos parâmetros cinéticos

Com o intuito de relacionar as temperaturas com a velocidade de polimerização e, posteriormente, com a morfologia da matriz polimérica formada, foram estimados com base nos resultados experimentais, os parâmetros cinéticos associados ao mecanismo radicalar livre. A velocidade de polimerização, descrita na secção 1.5.2, pode ser acompanhada pela velocidade de desaparecimento do monómero e, como referido anteriormente, tendo em conta que a análise pelo método de FTIR não permite a determinação da concentração/massa de monómero mas apenas a relação entre o número de ligações duplas carbono – carbono presentes ao longo do tempo, assume-se como válida a seguinte simplificação:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p M \left( \frac{v_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} = k_{ap} M \leftrightarrow \frac{M}{M_0} = 1 - \eta$$

onde  $M$  é massa de monómero,  $M_0$  é a massa de monómero inicial resultante da integração da equação de velocidade e  $\eta$  a conversão de monómero em polímero ao longo do tempo. Sendo uma cinética de primeira ordem em relação a  $M$ , a equação pode ser definida em função da massa de monómero normalizada  $\frac{M}{M_0}$ .

Com base na normalização dos resultados, é possível observar nos perfis obtidos um decaimento exponencial de  $\frac{M}{M_0}$ , tal como esperado. Na Figura 3.9 é apresentado o perfil do PEGDA (1% AIBN) polimerizado a 65 °C, a título de exemplo, pois em todos os perfis foi observado um comportamento idêntico.

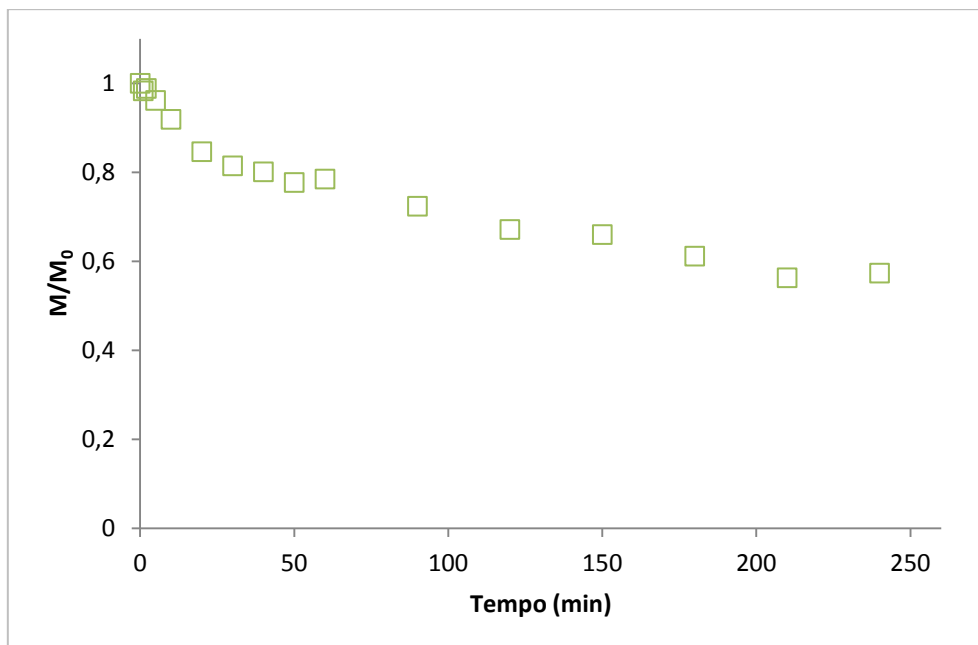
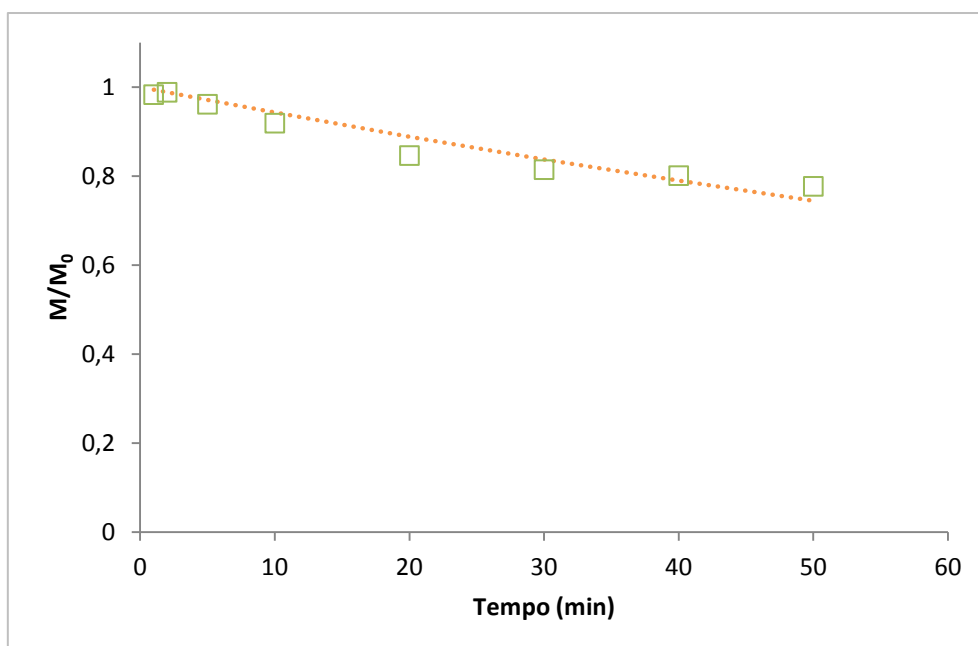


Figura 3.9: Massa normalizada de PEGDA (1% AIBN) a 65 °C

Procedeu-se a um ajuste exponencial do tipo  $\exp(-k_{ap}t)$  dos dados experimentais, onde o parâmetro  $k_{ap}$  foi estimado através do método dos mínimos quadrados, recorrendo à ferramenta *solver* do *MS Excel™*. Para este efeito alguns pontos experimentais foram excluídos, nomeadamente os pontos correspondentes a conversões elevadas – superiores a 40% no caso de 55 e 65 °C e superiores a 70% no caso 80 e 90 °C – uma vez que a estas conversões existe uma notória influência dos efeitos de difusão na cinética de polimerização, conseguindo-se ajustar os dados experimentais sem estes pontos sem ter de recorrer a equações de difusão (Lei de Fick). Como ilustra a figura seguinte, o ajuste exponencial realizado encontra-se praticamente sobreposto ao perfil de PEGDA (1% AIBN) polimerizado a 65 °C, pelo que se pode admitir que este tipo de ajuste é adequado ao sistema obtido.



**Figura 3.10: Ajuste proposto à massa normalizada de PEGDA (1% AIBN) a 65 °C**

Para uma determinação da cinética de polimerização que tem em conta os efeitos da difusão, Choe 2003 e 2005, propõe modelos complexos onde são adicionados parâmetros de difusão e de conversões críticas que, por ultrapassarem o âmbito deste trabalho, não foram aplicadas <sup>44,47</sup>.

Os parâmetros determinados pelo modelo proposto encontram-se nas tabelas seguintes:

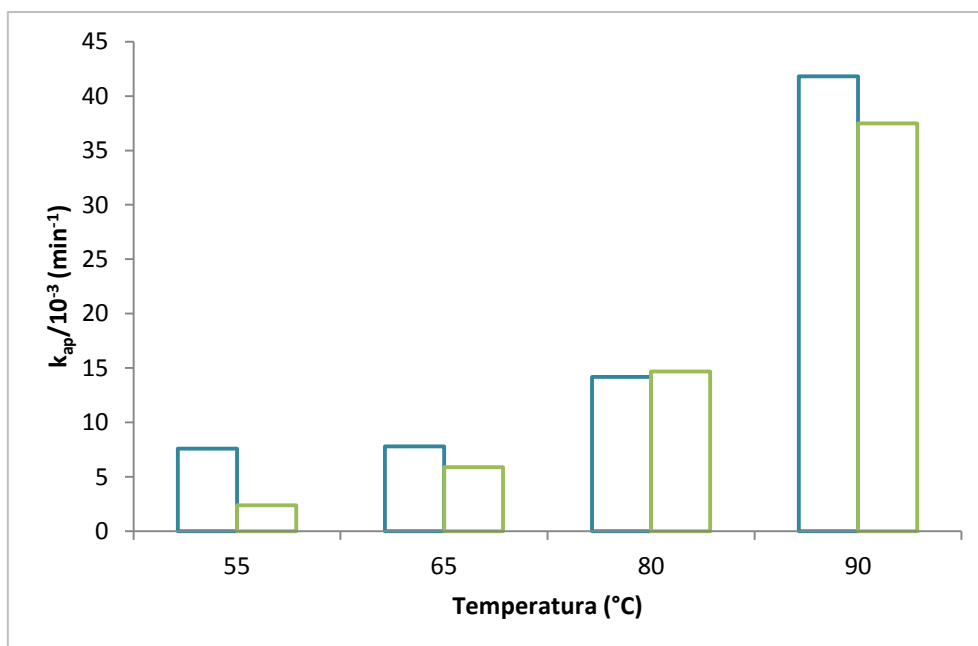
**Tabela 3.5: Parâmetros determinados pelo modelo proposto para o PPGA (1% AIBN)**

PPGA (1% AIBN)	Temperatura (°C)			
	55	65	80	90
$k_{ap}/10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	7,6	7,8	14,2	41,8
Soma do quadrado dos desvios	0,017	0,049	0,019	0,09

**Tabela 3.6: Parâmetros determinados pelo modelo proposto para o PEGDA (1% AIBN)**

PEGDA (1% AIBN)	Temperatura (°C)			
	55	65	80	90
$k_{ap}/10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	2,4	5,9	14,7	37,5
Soma do quadrado dos desvios	0,019	0,004	0,04	0,096

Os resultados obtidos confirmam que o aumento da temperatura conduz a reacções de polimerização mais rápidas, facto suportado pelo aumento da constante cinética aparente,  $k_{ap}$ , para ambos os monómeros.



**Figura 3.11: Variação das constantes cinéticas aparentes,  $k_{ap}$  em função da temperatura (PPGA (1% AIBN) (■) e PEGDA (1% AIBN) (■))**

É de salientar que se prevê que a adição de cristal líquido a estas matrizes não influencie os valores das constantes cinéticas aparentes determinadas anteriormente, uma vez que o cristal é inerte nestes sistemas, esperando-se que a sua presença apenas se reflecta num ligeiro aumento do tempo de polimerização devido à diluição da amostra.

O mecanismo reaccional é descrito por constantes cinéticas de primeira ordem,  $k_{ap}$ , cuja dependência com a temperatura segue uma tendência linear segundo Arrhenius como ilustram as figuras seguintes.

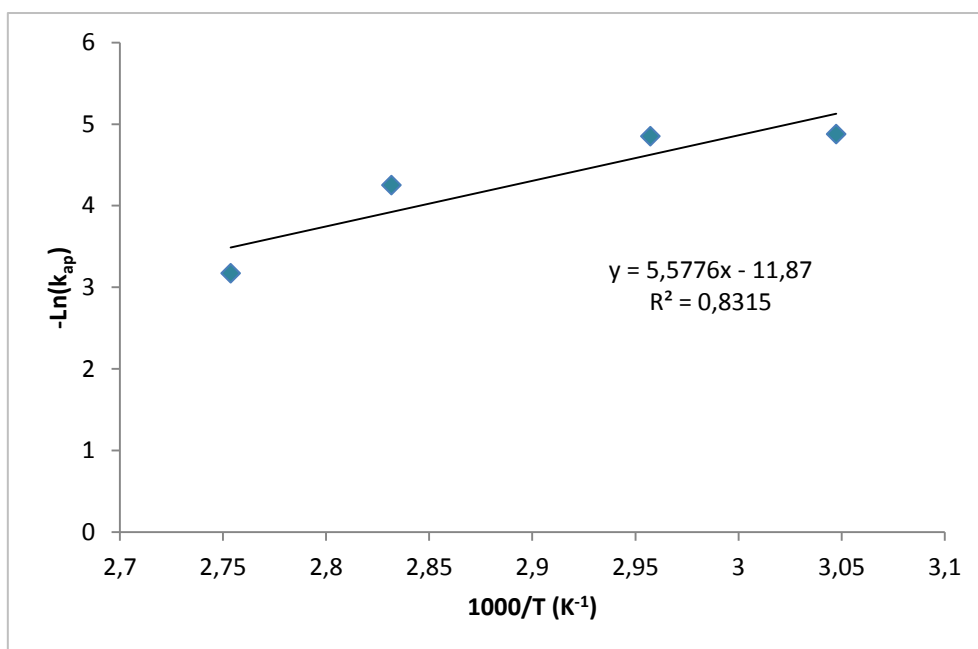


Figura 3.12: Representação linear da equação de Arrhenius do PPGA (1% AIBN)

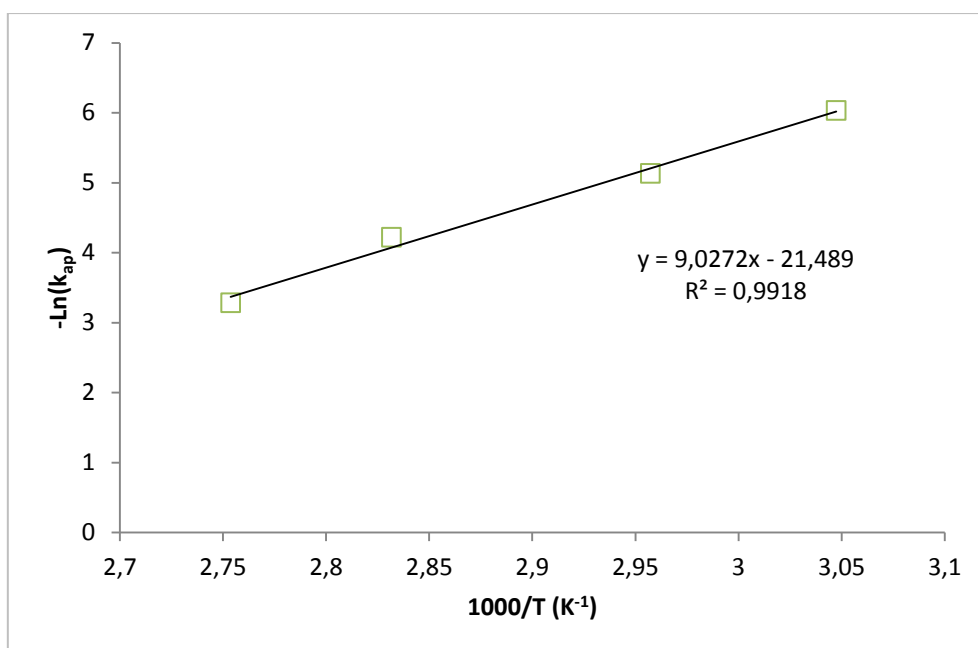


Figura 3.13: Representação linear da equação de Arrhenius do PEGDA (1% AIBN)

Este trabalho assume que o mecanismo de polimerização pode ser descrito por uma cinética de primeira ordem em relação a  $M$ . Esta hipótese é suportada pelos resultados obtidos, observando-se uma dependência entre as constantes cinéticas e a temperatura, em ambos os casos. As respectivas energias de activação são apresentadas na tabela seguinte:



Tabela 3.7: Parâmetros determinados pela equação de Arrhenius

	PPGA (1% AIBN)	PEGDA (1% AIBN)
$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	46,4	75
$A$ (min <sup>-1</sup> )	2,15E9	1,43E5

Tal como esperado, o monómero PEGDA possui uma energia de activação maior relativamente ao PPGA, ou seja, é necessária mais energia para quebrar as ligações duplas entre os átomos de carbono e formar uma rede polimérica.

No caso do monómero PPGA, possui apenas uma ligação dupla carbono - carbono na extremidade da cadeia por onde se dá a propagação desta pela adição dos radicais intervenientes. No caso da cadeia de PEGDA, ambas as extremidades possuem ligações duplas carbono – carbono pelas quais se pode dar a propagação da cadeia: os radicais intervenientes ligam-se preferencialmente ao carbono com a dupla ligação menos impedido estereoquimicamente, como mostra a figura seguinte.

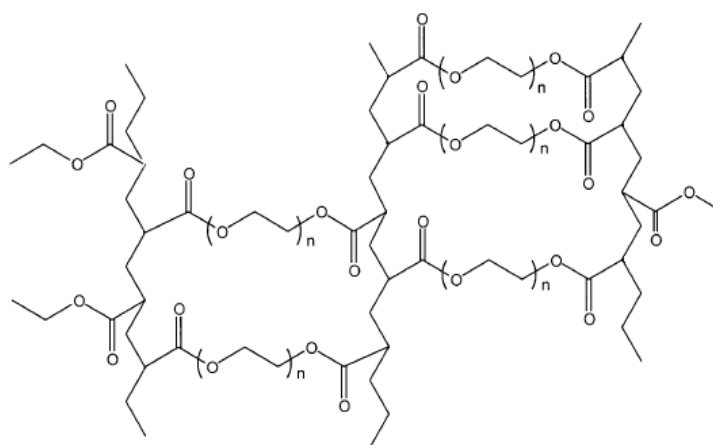


Figura 3.14: Possível estrutura do polímero PEGDA

### 3.2.3 Polimerização Fotoquímica

As matrizes foram preparadas a partir de dois monómeros, o PPGA (1% XDT) e PEGDA (1% XDT), como descrito na secção 2.2.1 e polimerizadas fotoquimicamente. A evolução da polimerização ao longo do tempo é acompanhada através de espectroscopia de FTIR, tal como na secção anterior, onde esta pode ser confirmada pela diminuição da intensidade da banda correspondente à ligação dupla carbono - carbono do grupo acrilato, dos respectivos monómeros, que se situa num comprimento

de onda de  $1640\text{ cm}^{-1}$ . Esta diminuição da banda ao longo do tempo, para ambos os monómeros, é observada na Figura 3.15 e Figura 3.16.

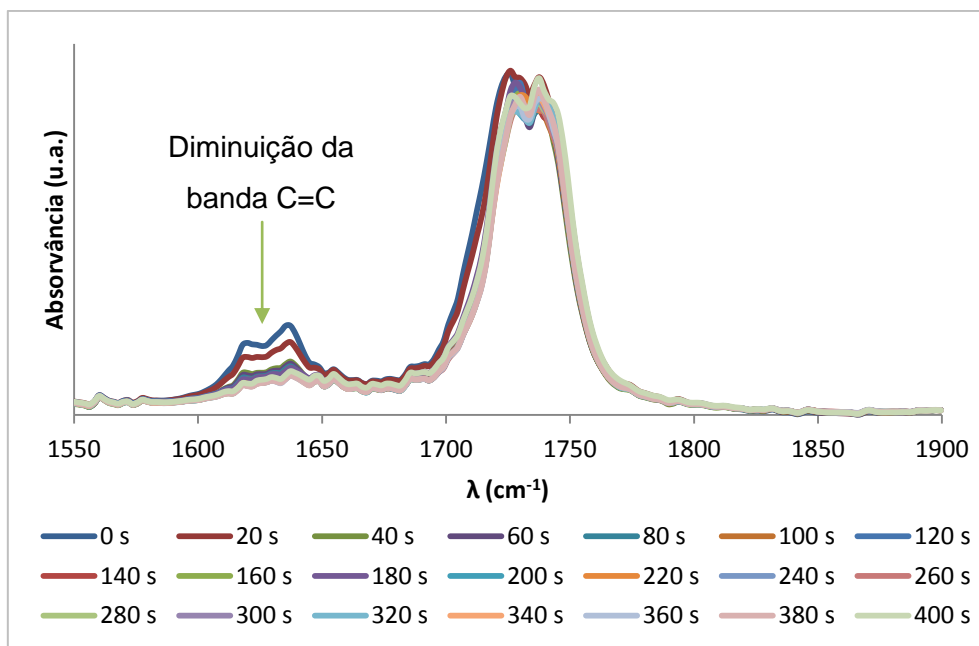


Figura 3.15: Espectro de FTIR do PPGA (1% XDT) polimerizado fotoquimicamente

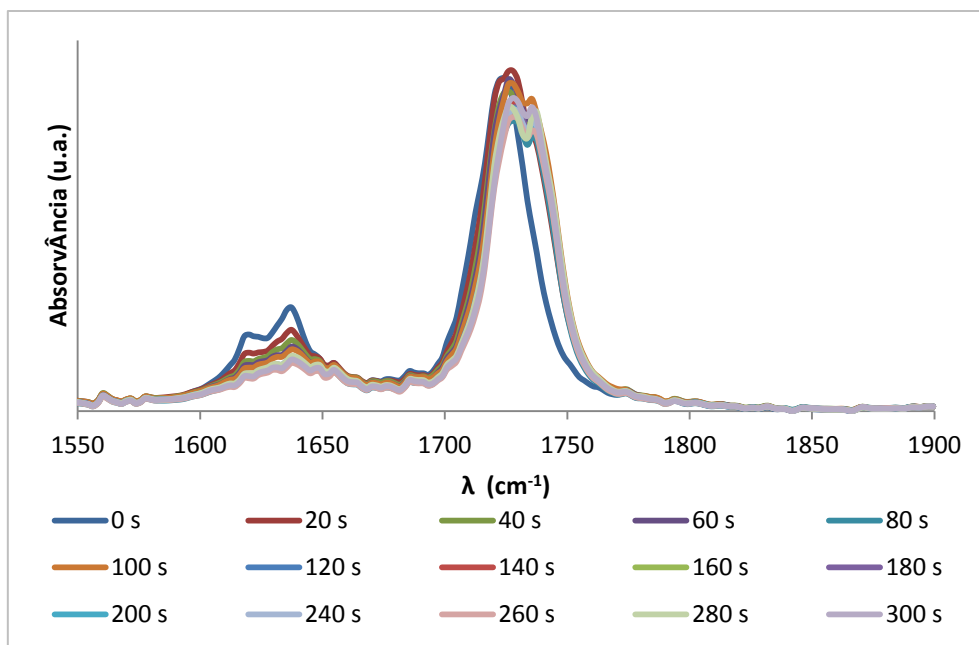


Figura 3.16: Espectro de FTIR do PEGDA (1% XDT) polimerizado fotoquimicamente

Pelas figuras anteriores, apesar de ser verificar uma ligeira alteração da banda C=O, como esta se utiliza como padrão interno no cálculo da conversão, esta alteração não compromete o resultado obtido.

Para se estabelecer uma relação entre a velocidade de polimerização e as propriedades electro-ópticas dos filmes de PDLC preparados, são previamente determinados os parâmetros cinéticos envolvidos nestes sistemas. As polimerizações foram realizadas com radiação UV de diferentes intensidades, recorrendo-se para tal à utilização de filtros de intensidade neutra capazes de transmitir parte da intensidade da radiação emitida pela lâmpada, nomeadamente filtro com transmitância de 10% e de 1%.

Para garantir que em todas as polimerizações a amostra é irradiada com o mesmo número de fótons, o tempo de polimerização é aumentado proporcionalmente nos ensaios realizados com filtro. Assim, os tempos de polimerização e a intensidade de radiação correspondentes a cada ensaio são:

**Tabela 3.8: Tempos de polimerização e intensidade de radiação dos ensaios realizados**

Intensidade de Radiação ( <i>N. h. v. s</i> <sup>-1</sup> )		Tempo de Polimerização (s)	
		PPGA (1% XDT)	PEGDA (1% XDT)
Sem Filtro	6,2 * 10 <sup>-8</sup>	360	300
Filtro 10%	6,2 * 10 <sup>-9</sup>	3600	3000
Filtro 1%	6,2 * 10 <sup>-10</sup>	36000	30000

Com base na análise dos espectros de FTIR correspondentes a cada ensaio procedeu-se à determinação da conversão do monómero numa aplicação criada no *MS Excel™* desenvolvido para este efeito.

Para o ensaio da polimerização fotoquímica sem filtro foram obtidos os seguintes perfis de conversão para cada monómero:

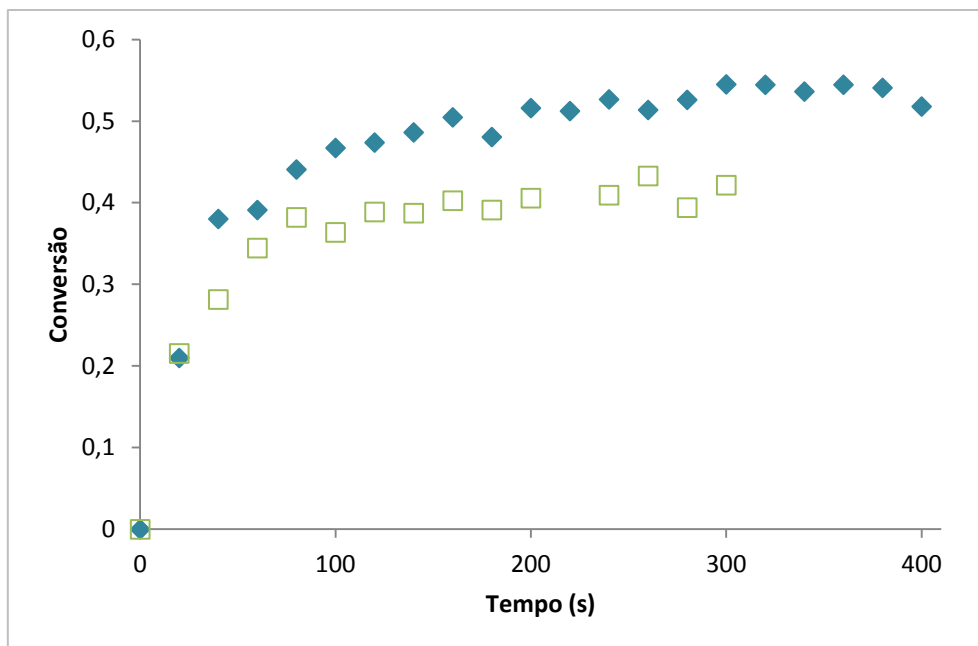


Figura 3.17: Conversão de PPGA (1% XDT) (♦) e de PEGDA (1% XDT) (□) polimerizados fotoquimicamente

Dos perfis obtidos conclui-se que o monómero PPGA atingiu uma conversão de 54% em polímero ao fim de 300 segundos, valor correspondente à conversão máxima e à definição de um patamar.

Em relação ao PEGDA, estamos perante uma reacção de polimerização mais rápida ocorrendo em praticamente metade do tempo da reacção do monómero PPGA, sendo o patamar alcançado ao final de 160 segundos de reacção, tendo sido obtida uma conversão máxima de, aproximadamente, 40%

Para o ensaio na presença do filtro com transmitância de 10% da radiação emitida as conversões obtidas foram as seguintes:

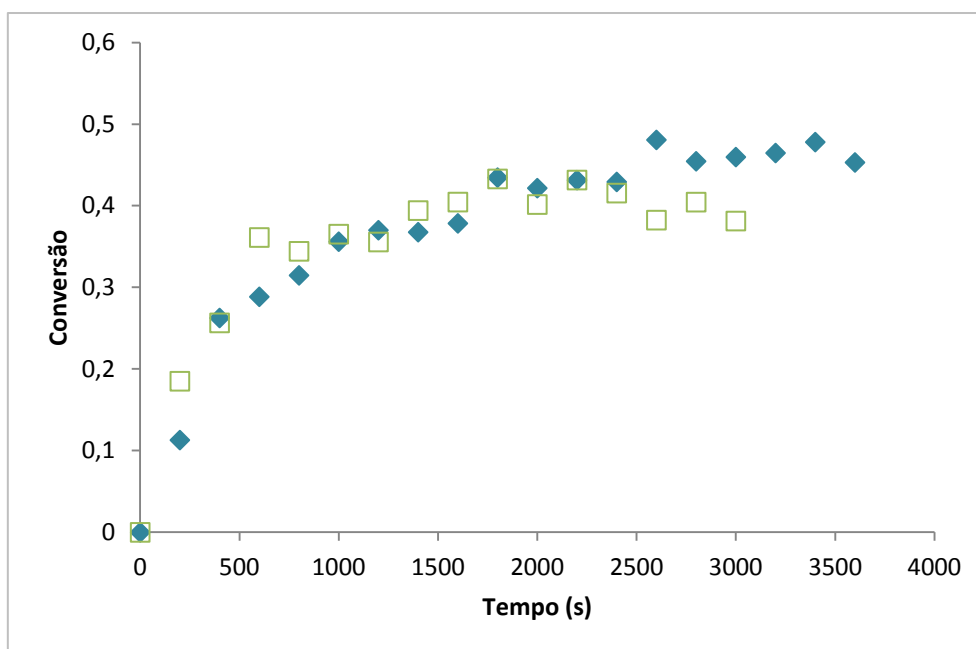


Figura 3.18: Conversão de PPGA (1% XDT) (♦) e de PEGDA (1% XDT) (□) com filtro de 10%

Tal como nos perfis obtidos anteriormente, o monómero PPGA apresenta uma reacção de polimerização mais demorada, sendo o patamar apenas alcançado ao final de 2800 segundos de reacção, ao qual corresponde uma conversão máxima de, aproximadamente, 46%.

O monómero PEGDA atinge uma conversão de 40% em polímero ao fim de 1600 segundos de reacção, que indica que este sistema necessita do mesmo fluxo de fótons quer seja polimerizado com ou sem filtro.

Os perfis obtidos para o ensaio na presença de filtro com transmitância de 1% da radiação emitida são diferentes dos observados até então, para ambos os monómeros. Além de apresentarem um andamento diferente do previsto, as conversões máximas são muito baixas relativamente às anteriores (de, aproximadamente, 10% no caso do PPGA e de 12% no caso do PEGDA). Como a polimerização iniciada pelo XDT possui características diferentes da polimerização iniciada com DMPA, por ser uma polimerização do tipo “*living polymerization*”, este iniciador poderá ser a causa das diferenças observadas nestes ensaios.

Do mecanismo de polimerização do XDT, descrito na secção 2.1.2, resultam dois radicais diferentes – o radical carbono e o radical DTC – que competem no decorrer da polimerização. À medida que a rede polimérica se forma, o consequente aumento de viscosidade do meio, permite que apenas os radicais de cadeia curta possuam mobilidade: como o radical DTC não se propaga durante a reacção de propagação

apenas este está disponível para se ligar ao monómero, inibindo a reacção de polimerização. Este fenómeno manifesta-se de maneira mais visível na polimerização fotoquímica com filtro de 1% uma vez que é o ensaio mais demorado – o tempo de polimerização é de, aproximadamente, 10 horas – comparativamente às polimerizações sem filtro e com filtro de 10% – onde o tempo de polimerização é, 6 minutos e 1 hora, respectivamente – não permitindo a acumulação de radicais de DTC suficientes para interferir na reacção.

Para testar esta hipótese foi estudado o iniciador DMPA cuja decomposição origina dois radicais de carbono livres para reagir com o monómero, eliminando os efeitos referidos com o XDT. Como o mecanismo de polimerização é igual para ambos os sistemas, foi apenas preparada a matriz polimérica a partir do monómero PEGDA (1% DMPA).

Os perfis de conversão obtidos para este sistema são idênticos aos obtidos com o iniciador XDT nas mesmas condições, apresentando o andamento esperado como mostra a Figura 3.19. No caso do ensaio da polimerização fotoquímica sem filtro, o monómero PEGDA atinge um patamar bem definido ao final de 4 segundos de reacção, ao qual corresponde uma conversão máxima de 61% (ver Anexo III). Os ensaios realizados na presença de filtro de 10% e de 1% apresentam uma conversão de monómero em polímero de, aproximadamente, 45% e 64% obtidos aos 40 e 400 segundos, respectivamente. A polimerização iniciada com o DMPA não cessa quando se retira a fonte de radiação UV, ao contrário do iniciador XDT, ainda prossegue durante um determinado período de tempo, pelo que são extremamente rápidas como se pode constatar pelos curtos tempos óptimos de polimerização,  $t_{op}$ . Na Tabela 3.9 é apresentado um resumo dos resultados obtidos para dos dois iniciadores, sendo descritas as conversões máximas obtidas e o tempo de reacção necessário para as atingir.

Tabela 3.9: Resumo dos perfis de conversão

	PPGA (1% XDT)		PEGDA (1% XDT)		PEGDA (1% DMPA)	
	$\eta_{m\acute{a}x}$ (%)	$t_{op}$ (s)	$\eta_{m\acute{a}x}$ (%)	$t_{op}$ (s)	$\eta_{m\acute{a}x}$ (%)	$t_{op}$ (s)
Sem filtro	54	300	40	160	61	4
Filtro 10%	46	2800	40	1600	45	40
Filtro 1%	10	18000	12	14000	64	400

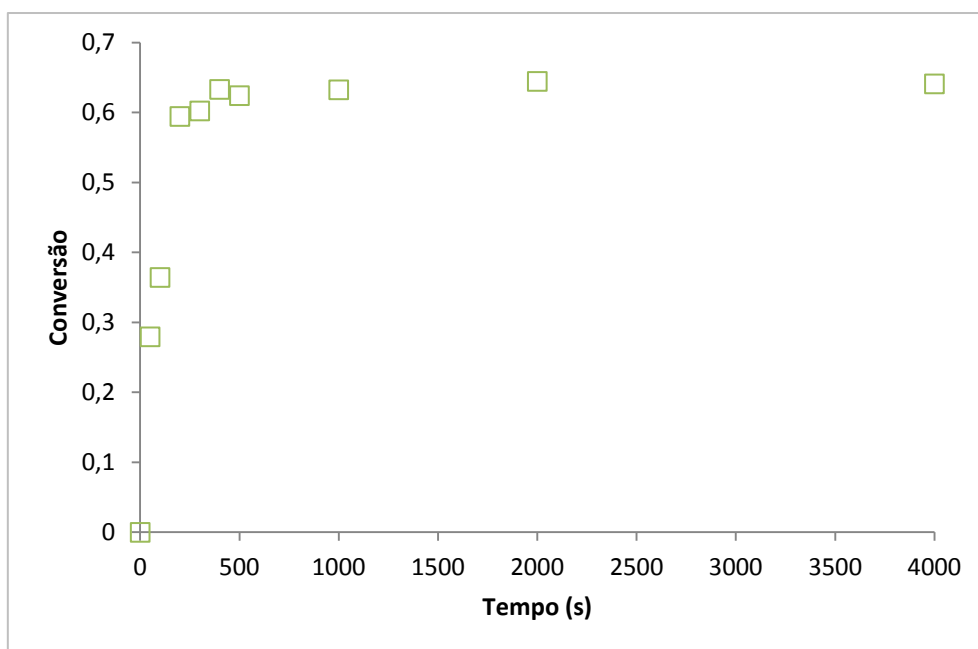


Figura 3.19: Conversão de PEGDA (1% DMPA) (□) com filtro de 1%

A diferença observada no perfil de conversão para a polimerização iniciada pelo XDT, na presença de filtro de 1%, pode ser justificada pelos resultados anteriores, uma vez que utilizando o sistema PEGDA (1% DMPA) nas mesmas condições os valores de conversão de monómero em polímero são da mesma ordem de grandeza da reacção de polimerização fotoquímica sem filtro.

Para todos os sistemas estudados, pode-se concluir que a conversão de monómero em polímero está relacionada com o fluxo de fótons emitidos, conseguindo-se atingir conversões máximas na ordem de 40 e 60% dependendo da intensidade da radiação UV e do número de fótons absorvidos, como mostra a Figura 3.20 para o sistema PEGDA (1% XDT).

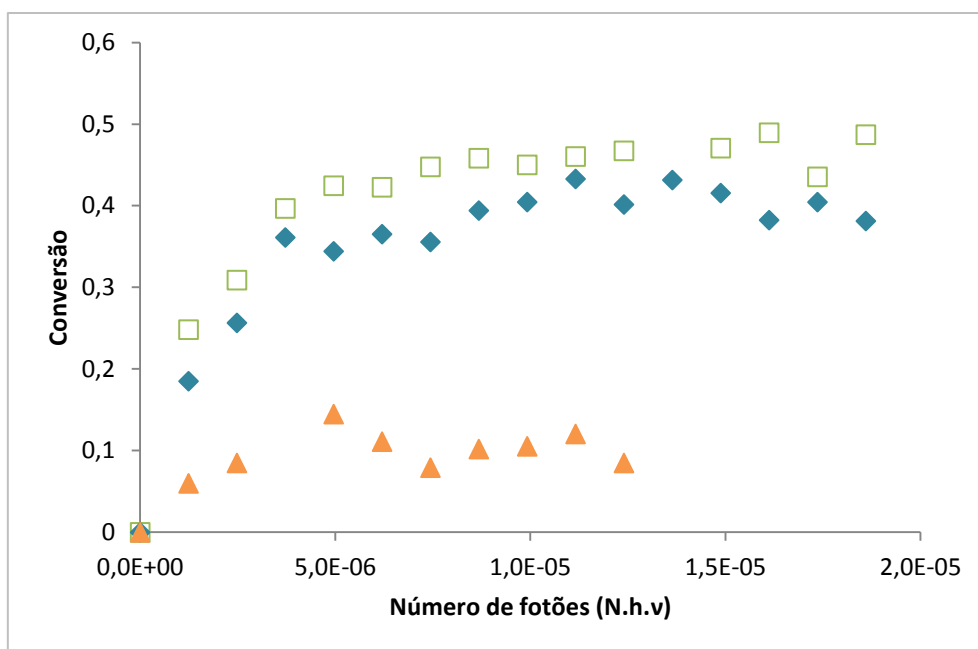


Figura 3.20: Variação da conversão de PEGDA (1% XDT) em função do número de fótons irradiados: sem filtro (□), filtro 10% (♦) e filtro 1% (▲)

A preparação de matrizes poliméricas através de polimerização fotoquímica mostra ter vantagens relativamente à polimerização térmica, permitindo atingir os mesmos valores de conversão de monómero em polímero em períodos de tempo mais reduzidos: no caso do monómero PPGA polimerizado termicamente a 65 °C obtém-se uma conversão de 63% ao final de 3 horas de reacção, um valor ligeiramente inferior de conversão, aproximadamente, 54% é alcançado via fotoquímica em apenas 5 minutos; o mesmo acontece para o sistema PEGDA (1% XDT) e o sistema PEGDA (1% DMPA) onde, neste último, a polimerização induzida fotoquimicamente traduz-se em valores de conversão máxima de 61% ao final de 4 segundos de reacção cujo valor de conversão mais próximo só foi alcançado a uma temperatura de polimerização de 80 °C, sendo necessárias 2 horas para o atingir.

A aplicação de radiação UV para a preparação de filmes de PDLCs pelo método de PIPS é económica e energeticamente mais viável para uma aplicação industrial destes materiais.

### 3.2.4 Determinação dos parâmetros cinéticos

Com base nos resultados experimentais foram estimados os parâmetros cinéticos associados ao mecanismo radicalar livre. A velocidade de polimerização pode ser acompanhada pela velocidade de desaparecimento do monómero definida por:



$$-\frac{d[M]}{dt} = v_p = k_p M \left( \frac{v_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Esta expressão é válida no caso de uma reacção iniciada termicamente. Na polimerização fotoquímica a velocidade de iniciação depende da intensidade da luz absorvida, sendo expressa por <sup>38</sup>:

$$v_i = 2\phi I_a$$

onde  $I_a$  é a intensidade da luz absorvida e  $\phi$  o rendimento quântico da reacção. A intensidade da luz absorvida pode ainda ser relacionada com a intensidade da luz emitida,  $I_0$ , com o coeficiente de extinção a um dado comprimento de onda (neste caso será a 366 nm),  $\varepsilon$  e com a concentração de monómero,  $M$  da seguinte forma <sup>38</sup>:

$$v_i = 2\phi I_a = 2\phi \varepsilon I_0 M$$

Assim, a equação de velocidade de polimerização fotoquímica é definida por:

$$-\frac{d[M]}{dt} = v_{pf} = k_p \left( \frac{\phi \varepsilon I_0}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} M^{\frac{3}{2}}$$

Observa-se uma cinética de ordem  $\frac{3}{2}$  em relação a  $M$ .

De modo a estimar o valor da constante cinética aparente aplicou-se o método de integração à equação de velocidade e considerando  $M$  e  $M_0$  como os limites de integração obteve-se a seguinte expressão:

$$\left( \frac{M_0}{M} \right)^{\frac{1}{2}} = 1 + \frac{(M_0)^{\frac{1}{2}} k_p \left( \frac{\phi \varepsilon I_0}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} t}{2} = 1 + k' I_0^{\frac{1}{2}} t$$

Na Figura 3.21 é apresentado o perfil do PPGA (1% XDT) polimerizado com filtro de 10%, a título de exemplo, pois em todos os perfis foi observado um comportamento linear idêntico.

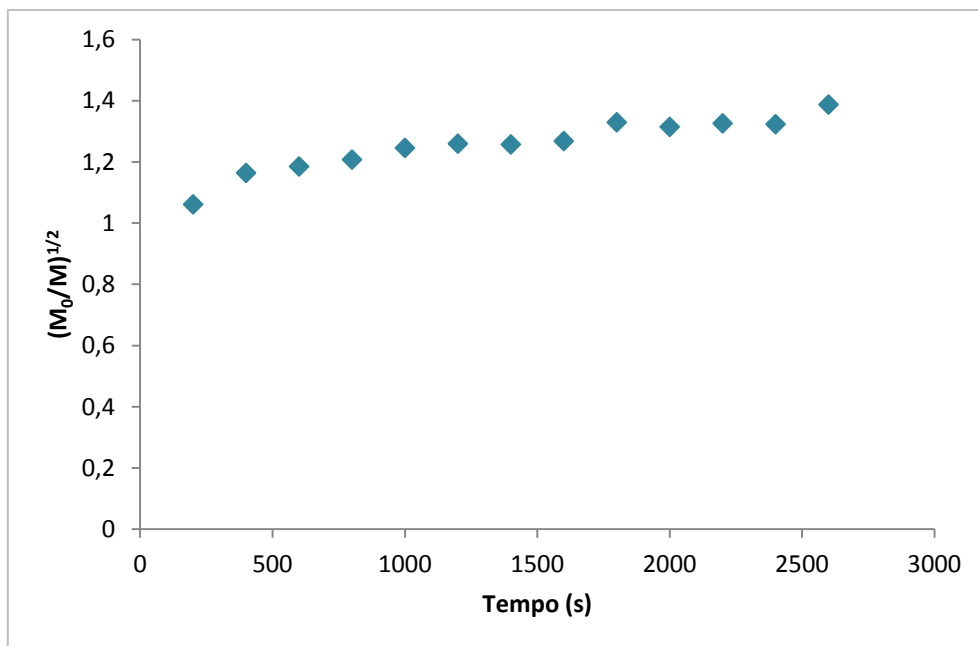


Figura 3.21: Perfil do PPGA (1% XDT) polimerizado com filtro 10%

À semelhança da simplificação utilizada na determinação dos parâmetros cinéticos para as polimerizações térmicas, considera-se:

$$\left(\frac{M_0}{M}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(1 - \eta)^{\frac{1}{2}}}$$

Procedeu-se a um ajuste linear dos dados experimentais, onde o parâmetro  $k'$  é um dos parâmetros do declive da recta, estes podem ser relacionados entre si através de  $I_0^{\frac{1}{2}}$ . Novamente, os pontos experimentais onde existe influência dos efeitos de difusão na cinética de polimerização foram excluídos, nomeadamente os pontos correspondentes a conversões superiores a 50%. Como as polimerizações fotoquímicas são extremamente rápidas, permitindo alcançar valores elevados de conversões em pouco tempo de reacção, o valor limite de conversão considerado (50%) é o valor máximo ao qual é possível uma determinação viável da constante de velocidade aparente com base em pontos experimentais suficientes.

O ajuste linear realizado ao perfil de PPGA (1% XDT) polimerizado com filtro de 10% é mostrado na figura seguinte.

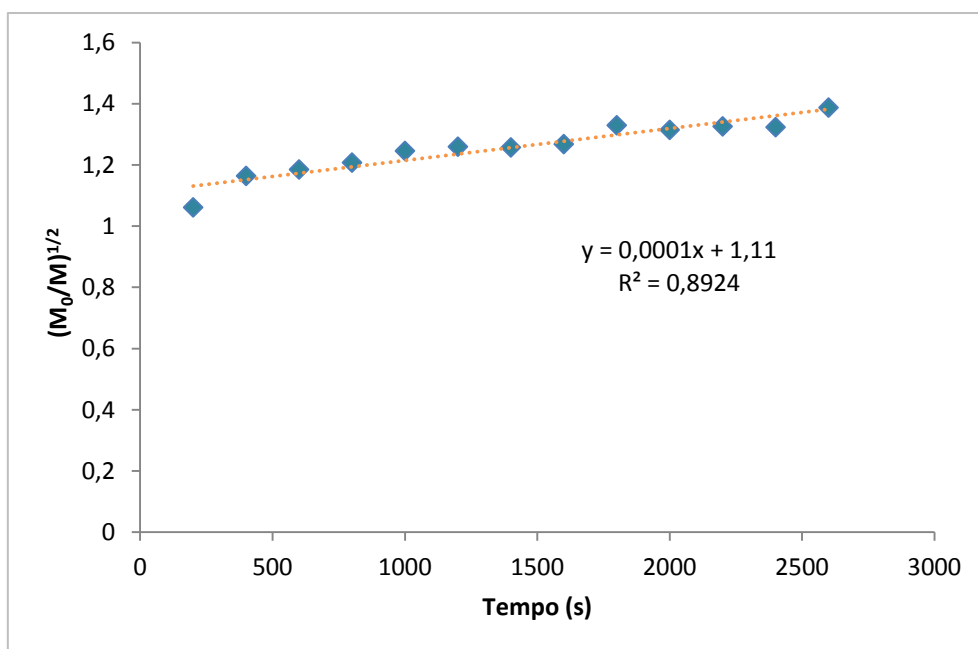


Figura 3.22: Ajuste proposto ao perfil do PPGA (1% XDT) polimerizado com filtro 10%

Os parâmetros determinados pelo modelo proposto encontram-se nas tabelas seguintes:

Tabela 3.10: Parâmetros determinados pelo modelo proposto para o PPGA (1% XDT)

PPGA (1% XDT)	Polimerização Fotoquímica		
	Sem Filtro	Filtro 10%	Filtro 1%
$k' (s^{-1/2})$	5,2	1,3	0,04
$R^2$	0,9514	0,8924	0,9802

Tabela 3.11: Parâmetros determinados pelo modelo proposto para o PEGDA (1% XDT)

PEGDA (1% XDT)	Polimerização Fotoquímica		
	Sem Filtro	Filtro 10%	Filtro 1%
$k' (s^{-1/2})$	9,6	2,5	0,3
$R^2$	0,9938	0,9819	0,9966

Tabela 3.12: Parâmetros determinados pelo modelo proposto para o PEGDA (1% DMPA)

PEGDA (1% DMPA)	Polimerização Fotoquímica		
	Sem Filtro	Filtro 10%	Filtro 1%
$k' (s^{-1/2})$	323	38	0,7
$R^2$	0,8757	0,9307	0,8819

Os resultados obtidos mostram que a diminuição do fluxo de fótons com que as amostras são irradiadas conduz a reacções de polimerização mais lentas, facto suportado pela diminuição da constante cinética aparente,  $k'$ , para ambos os monómeros. Assim, verifica-se uma dependência linear da conversão de monómero em polímero com o fluxo de fótons irradiados.

Contudo, a reacção de polimerização iniciada pelo DMPA é extremamente rápida (ver Tabela 3.9) não permitindo um ajuste razoável para o ensaio sem filtro pela escassez de pontos experimentais para a determinação da constante de velocidade aparente.

### 3.3 Estudos electro-ópticos dos PDLCs

Com o objectivo de estudar a eficiência dos filmes de PDLC preparados procedeu-se à sua caracterização através das técnicas de POM, SEM e propriedades electro-ópticas.

Características como a opacidade/transparência dos filmes de PDLC, tensão eléctrica e tempo necessário para a comutação entre os estados desligado/ligado são factores a ter em conta na avaliação do desempenho dos filmes de PDLCs para fins industriais.

As células de ITO analisadas podem apresentar um de dois estados possíveis após o estudo electro-óptico:

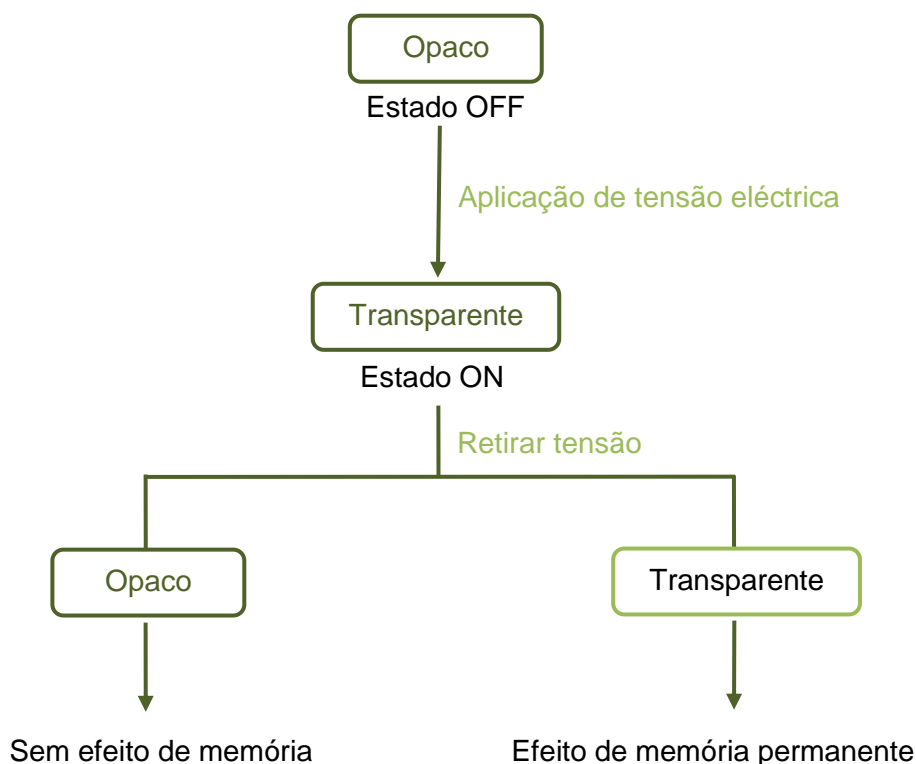


Figura 3.23: Estados possíveis das células após estudo electro-óptico

### 3.3.1 PDLCs preparados termicamente através de PIPS

Os PDLCs foram preparados a partir de duas misturas homogêneas, de PPGA (1% AIBN) + E7 com 50/50 (p/p) e PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p), como descrito na secção 2.2.2 e polimerizados termicamente a quatro temperaturas distintas – 55, 65, 80 e 90 °C.

Apenas no ensaio térmico do sistema PPGA (1% AIBN) + E7 foi alterada a proporção de monómero/E7 para 50/50 (p/p), devido à dificuldade que se verificou na preparação dos filmes.

Ao realizar-se o ensaio com o sistema PPGA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) verificou-se que a velocidade da reacção de polimerização é afectada para esta composição de E7: o tempo necessário para que se dê a polimerização aumenta consideravelmente em relação aos ensaios realizados para o estudo cinético, facto que pode estar relacionado com a fraca solubilidade do cristal líquido neste monómero.

Para testar esta hipótese foi preparada uma mistura homogênea diminuindo a composição em E7 para 50% e polimerizada a 74 °C.

A célula de ITO contendo PPGA (1% AIBN) + E7 com 50/50 (p/p) foi polimerizada a 74 °C e, em seguida, observada por POM.

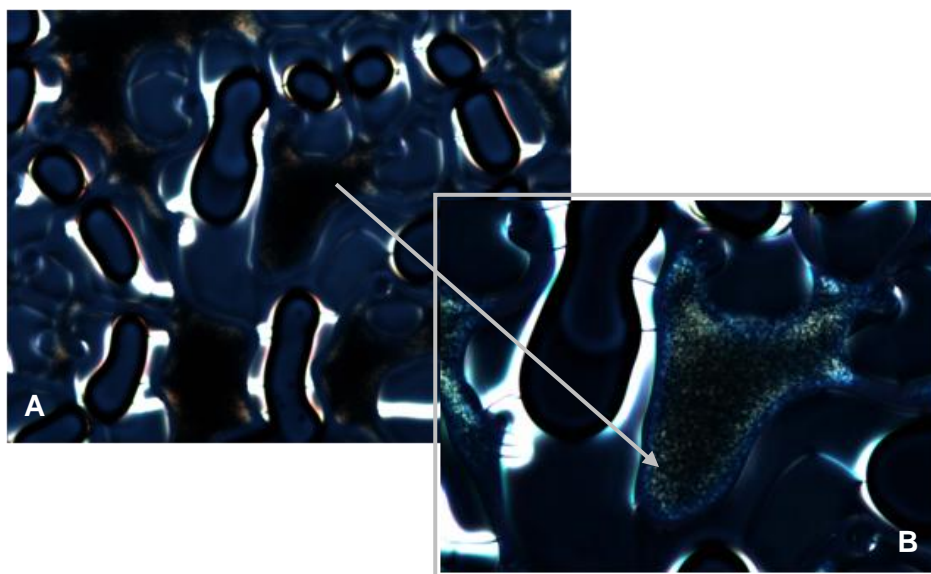


Figura 3.24: Imagens de POM de PPGA (1% AIBN) + E7 com 50/50 (p/p) com polarizadores cruzados. Ampliação: 100x (A) e 200x (B)

Das imagens obtidas verifica-se uma dispersão heterogénea do E7 na matriz polimérica, observando-se que a maior parte do cristal líquido agrupa-se à superfície do polímero (ver Figura 3.24 A) e que apenas uma pequena quantidade se consegue difundir na matriz polimérica (ver Figura 3.24 B). A solução encontra-se saturada em E7 mesmo com 50% de composição.

Efectuou-se o estudo electro-óptico aplicando uma tensão eléctrica à célula. Dado que a célula de ITO não aparenta opacidade, não se espera que este sistema tenha resposta electro-óptica.

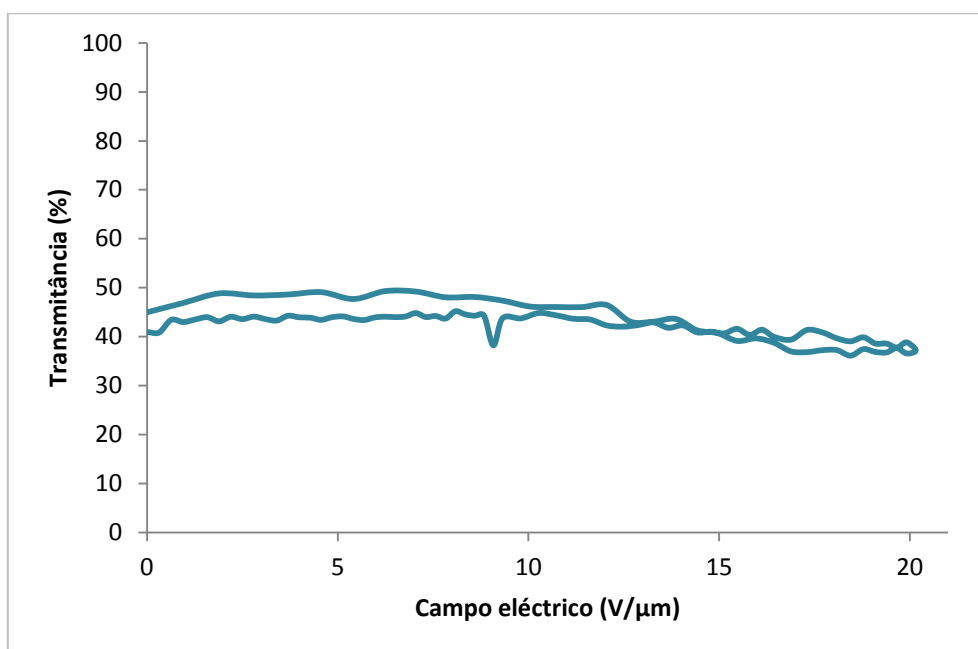


Figura 3.25: Resposta electro-óptica de PPGA (1% AIBN) + E7 com 50/50 (p/p)

Assim, tal como previsto pela observação da célula, o sistema não apresenta resposta electro-óptica. A célula foi novamente observada por POM após o estudo electro-óptico, não se registando alterações provocadas pela aplicação do campo (ver Anexo IV, Tabela 6.3) sustentando as observações anteriores.

Para fazer um estudo comparativo da morfologia destes sistemas foi preparada uma célula de ITO contendo PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) e polimerizada a 74 °C sendo, posteriormente, observada por SEM.

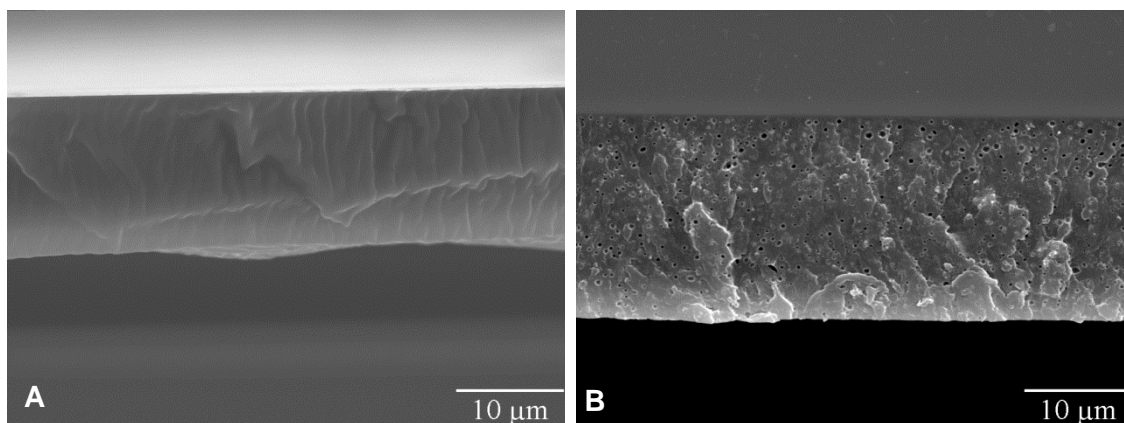


Figura 3.26: Imagens de SEM de PPGA (1% AIBN) + E7 com 50/50 (p/p) (A) e PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) (B). Ampliação 2000x

Das imagens obtidas é visível a diferença entre os dois sistemas. A matriz polimérica formada a partir do monómero PPGA apresenta uma textura compacta onde não se identifica a presença de domínios de cristal líquido, ao passo que no caso da matriz resultante do monómero PEGDA é possível identificar os domínios de cristal líquido dispersos no seio da matriz com uma morfologia do tipo *Swiss Cheese*.

Deste modo, é possível concluir que o PDLC formado a partir do monómero PPGA não é indicado para as aplicações desejadas. A fraca solubilidade do cristal líquido para este monómero, apenas permite a difusão de uma pequena porção de E7 na matriz, impedindo-o de formar domínios com a dimensão necessária para que se registre uma resposta electro-óptica. De modo a fazer face a esta limitação, outras composições de E7 poderiam ser testadas como, por exemplo, composições entre 30% e 50% de modo a verificar se o dispositivo obtido apresentaria resposta electro-óptica.

As células de ITO contendo PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) foram polimerizadas termicamente a 55, 65, 80 e 90 °C e, de seguida, observadas por POM. Na Figura 3.27 são apresentadas as imagens obtidas por POM da polimerização a 65 °C, a título de exemplo, pois em todas as células se observou o mesmo comportamento (ver Anexo IV).



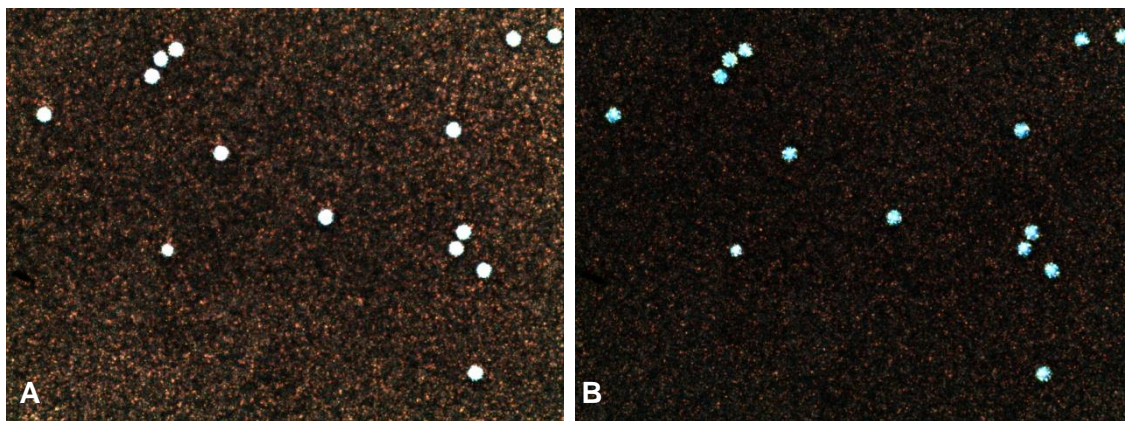


Figura 3.27: Imagens de POM de PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado a 65 °C com polarizadores alinhados (A) e polarizadores cruzados (B)

Pelas imagens obtidas verifica-se uma dispersão homogênea do cristal líquido na matriz polimérica.

O estudo electro-óptico é efectuado aplicando uma tensão eléctrica à célula (de espessura 20  $\mu\text{m}$ ) e está dividido em três ciclos: no primeiro é aplicado até 1/3 da tensão máxima, correspondente, aproximadamente, a 7  $\text{V}/\mu\text{m}$ ; no segundo é aplicado até 2/3 da tensão máxima, correspondente, aproximadamente, a 13  $\text{V}/\mu\text{m}$  e no último ciclo é aplicada a tensão até à tensão máxima de 20  $\text{V}/\mu\text{m}$ .

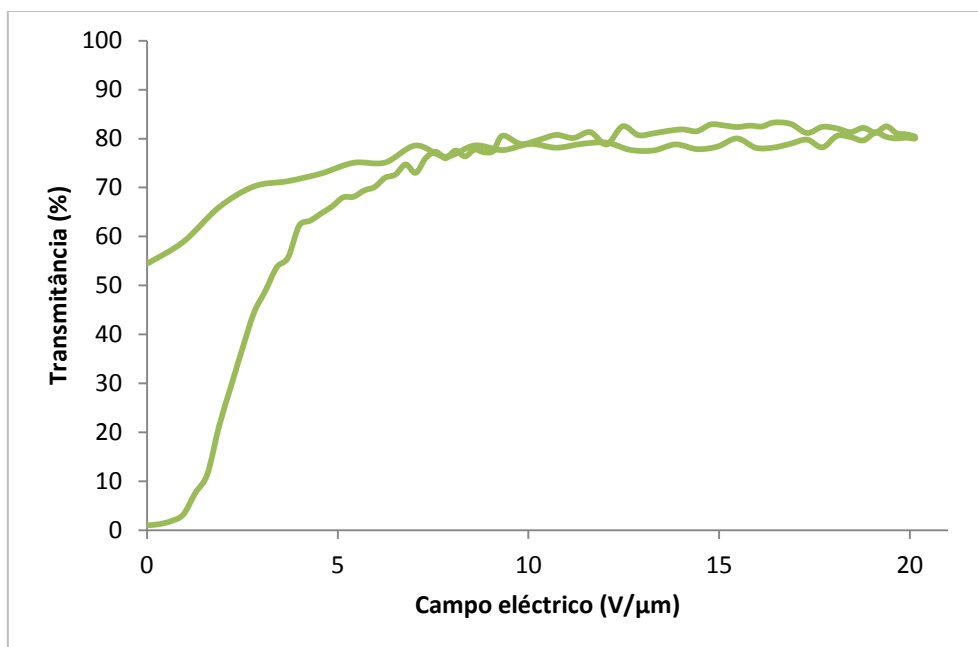


Figura 3.28: Reposta electro-óptica do PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p)

Pelo gráfico obtido verifica-se um aumento gradual de transmitância com a tensão aplicada (esta é tanto maior quanto maior a tensão aplicada). Inicialmente, o PDLC apresenta uma boa opacidade e, por aplicação de tensão eléctrica, adquire



gradualmente diferentes percentagens de transmitância: com uma tensão de 7 V/ $\mu\text{m}$  (correspondente ao primeiro ciclo) o PDLC adquire uma transmitância de, aproximadamente, 73%, aplicando uma tensão de 13 V/ $\mu\text{m}$  (correspondente ao segundo ciclo) obtém-se, aproximadamente, 81% de transmitância e aplicando a tensão máxima de 20 V/ $\mu\text{m}$  o PDLC adquire uma transmitância de 80%. A resposta electro-óptica apresentada na Figura 3.28 corresponde à resposta total do sistema através da aplicação da tensão máxima e da sua respectiva remoção.

Após a remoção do campo o PDLC permanece transparente, com uma transmitância de 54%, o que significa que este dispositivo possui efeito de memória permanente, o qual foi determinado pela seguinte equação:

$$\text{Efeito de Memória (\%)} = \frac{T_{\text{off}} - T_0}{T_{\text{on}} - T_0} * 100 = \frac{54 - 1,1}{80 - 1,1} * 100 = 67\%$$

Observou-se, novamente, a célula no microscópio de luz polarizada de modo a confirmar o efeito de memória permanente detectado no estudo electro-óptico.

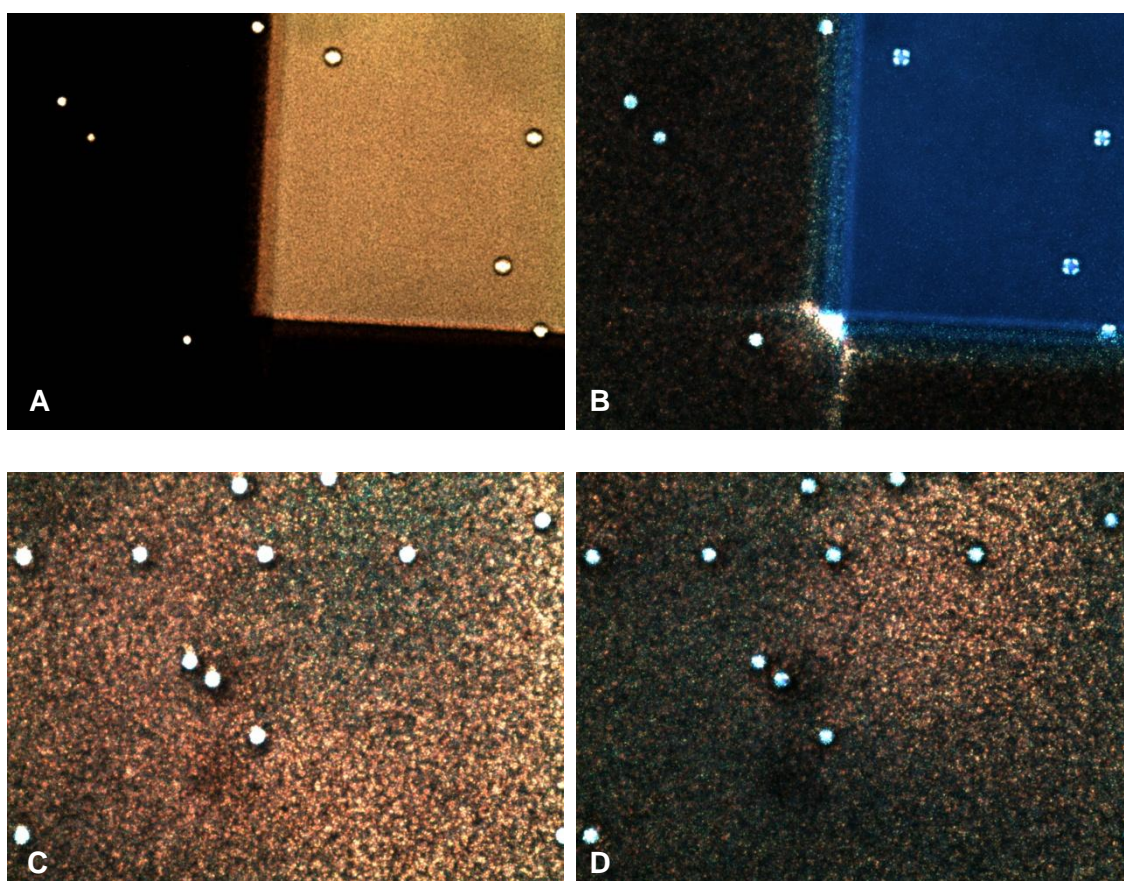


Figura 3.29: Imagens de POM de PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado a 65 °C após estudo electro-óptico (A e B) e após aquecimento (C e D). Ampliação 100x

Pelas imagens obtidas é visível o efeito de memória permanente detectado pelo estudo electro-óptico anterior, dado observar-se uma diferença significativa entre o centro da célula, onde é aplicado o campo eléctrico – a zona mais clara, moléculas de cristal líquido alinhadas segundo uma direcção preferencial – (ver Figura 3.29 A e B), e a restante superfície da célula, moléculas de cristal líquido orientadas aleatoriamente.

O PDLC permanece transparente após a remoção do campo eléctrico, facto que indica que as moléculas de cristal líquido permanecem orientadas segundo o campo e que o índice de refração do cristal líquido coincide com o índice de refração do polímero, como mostra a figura anterior. Ao aquecer a célula acima da temperatura de transição de  $T_{NI}$  do E7, a orientação das moléculas de cristal líquido varia aleatoriamente na matriz polimérica eliminando o efeito de memória permanente existente (ver Figura 3.29 C e D), e o PDLC retorna ao estado opaco inicial.

Na tabela seguinte é apresentado um resumo dos resultados obtidos ao longo da temperatura, sendo descritas as percentagens de efeito de memória permanente obtidas, o  $E_{90}$  (tensão necessária a aplicar ao dispositivo para que este atinja 90% da transmitância máxima) e a transmitância máxima. Em todos os ensaios realizados foi observado efeito de memória permanente e a sua eliminação por aquecimento (ver Anexo IV).

**Tabela 3.13: Resumo dos resultados obtidos ao longo da temperatura**

PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p)	Temperatura (°C)			
	55	65	80	90
Transmitância máxima (%)	84	80	83	67
$E_{90}$ (V/ $\mu$ m)	6,5	6,2	6	15
Efeito de memória permanente (%)	60	67	70	28

O dispositivo de PDLC polimerizado termicamente a 80 °C é o que apresenta melhor efeito electro-óptico, uma vez que possui o maior valor de efeito de memória permanente e o menor  $E_{90}$ .

Dos valores obtidos conclui-se que o efeito de memória permanente diminui com o aumento da temperatura. Como foi referido anteriormente, o aumento da temperatura promove a mobilidade dos radicais intervenientes, devido à diminuição de viscosidade do sistema, o que pode originar uma matriz polimérica com uma rede mais densa/rígida. A interacção entre a matriz e os domínios de cristal líquido formados

(ancoragem) nestes sistemas é mais forte o que provoca uma diminuição do efeito de memória.

O aumento da temperatura e, conseqüentemente, o aumento da velocidade de polimerização conduz à formação de domínios de cristal líquido menores, nestes domínios a energia de ancoragem é maior o que implica que as moléculas de cristal líquido orientam-se ao longo do campo aplicado mais dificilmente, isto é, é necessário aplicar uma maior tensão eléctrica para contrariar essa ancoragem e para estes dispositivos passarem de um estado opaco a um estado transparente, como se pode verificar o gráfico seguinte.

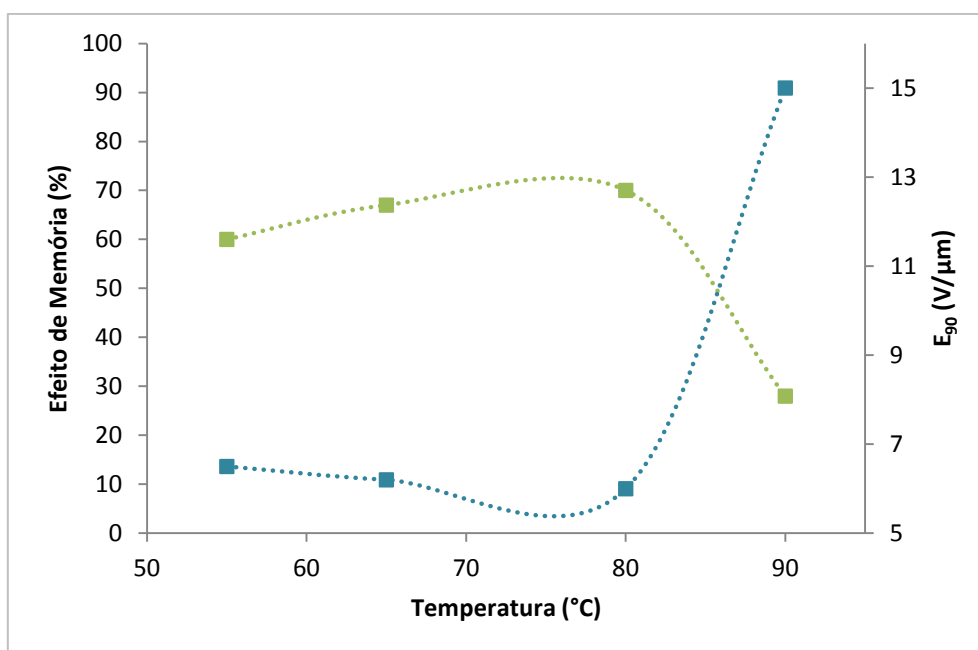


Figura 3.30: Influência da temperatura de polimerização no efeito de memória (■) e no  $E_{90}$  (■)

De forma a estudar a estrutura das matrizes poliméricas resultantes e avaliar a dimensão dos espaços formados pelos domínios de cristal líquido as células foram observadas por SEM.

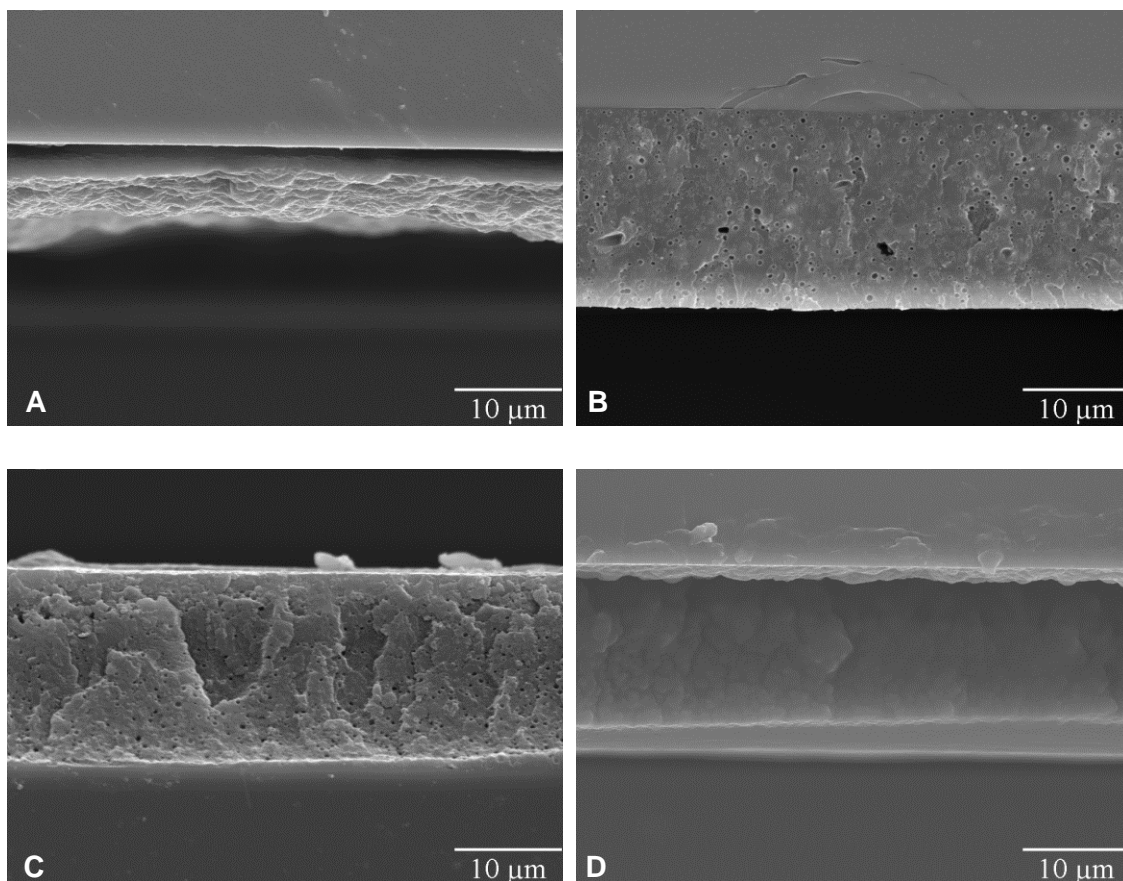


Figura 3.31: Imagens de SEM de PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado a 55 °C (A), 65 °C (B), 80 °C (C) e 90 °C (D). Ampliação 2000x

Pelas imagens observa-se um aumento de micro-domínios de cristal líquido dispersos na matriz polimérica com o aumento da temperatura de polimerização de 65 °C para 80 °C (ver Figura 3.31 B e C), o está em concordância com os resultados obtidos (o aumento de temperatura, ou seja, de velocidade de polimerização induz a formação de domínios de menor dimensão).

Verifica-se também que o tipo de morfologia da matriz é influenciado pela temperatura à qual se dá a polimerização: na Figura 3.31 B e C observa-se micro-domínios isolados característicos de uma morfologia do tipo *Swiss Cheese*, alterando para uma morfologia do tipo *Polymer Ball* quando polimerizada a 90 °C (Figura 3.31 D).

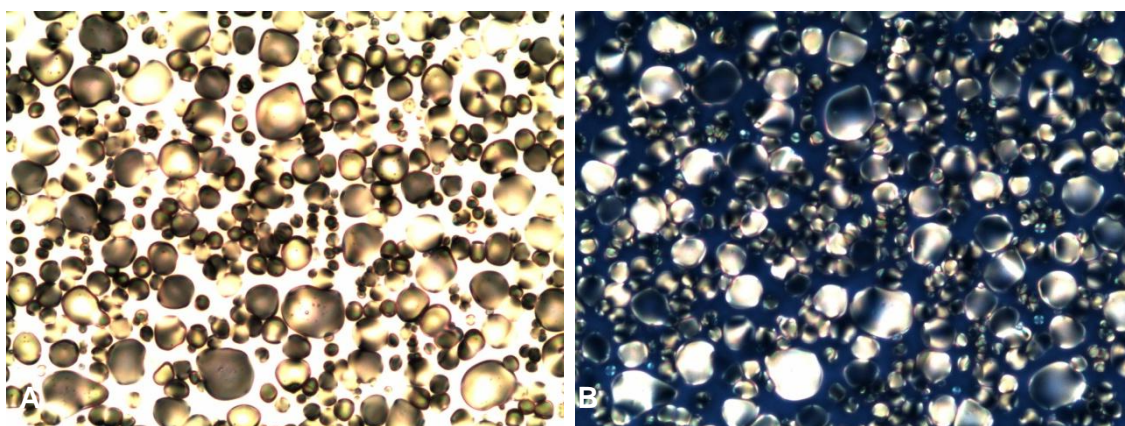
Embora alguns trabalhos, Han, 2006, afirmem que o efeito de memória encontra-se em morfologias do tipo *Polymer Ball* e nos sistemas com morfologia *Swiss Cheese* este efeito não se verifica, os resultados obtidos neste trabalho experimental contrariam estas afirmações<sup>32</sup>. O compósito formado por PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) apresenta efeito de memória em ambas as morfologias.



### 3.3.2 PDLCs preparados fotoquimicamente através de PIPS

Os PDLCs foram preparados a partir de três misturas homogêneas, de PPGA (1% XDT), PEGDA (1% XDT) e PEGDA (1% DMPA) contendo 70% de E7, como descrito na secção 2.2.2 e polimerizados fotoquimicamente com radiação UV a 366 nm de diferente intensidade.

A célula de ITO contendo PPGA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) foi polimerizada fotoquimicamente com radiação UV de intensidade  $6,2 * 10^{-8} N.h.v.s^{-1}$  e, em seguida, observada por POM.



**Figura 3.32:** Imagens de POM de PPGA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) com polarizadores alinhados (A) e polarizadores cruzados (B). Ampliação: 100x

De modo semelhante ao observado para a polimerização térmica deste sistema, verifica-se uma dispersão heterogênea do E7 na matriz polimérica, observando-se que o cristal líquido forma “gotas” à superfície do polímero.

Efectuou-se o estudo electro-óptico aplicando uma tensão eléctrica à célula. Dado que a célula de ITO não aparenta opacidade, não se espera que este sistema tenha resposta electro-óptica.

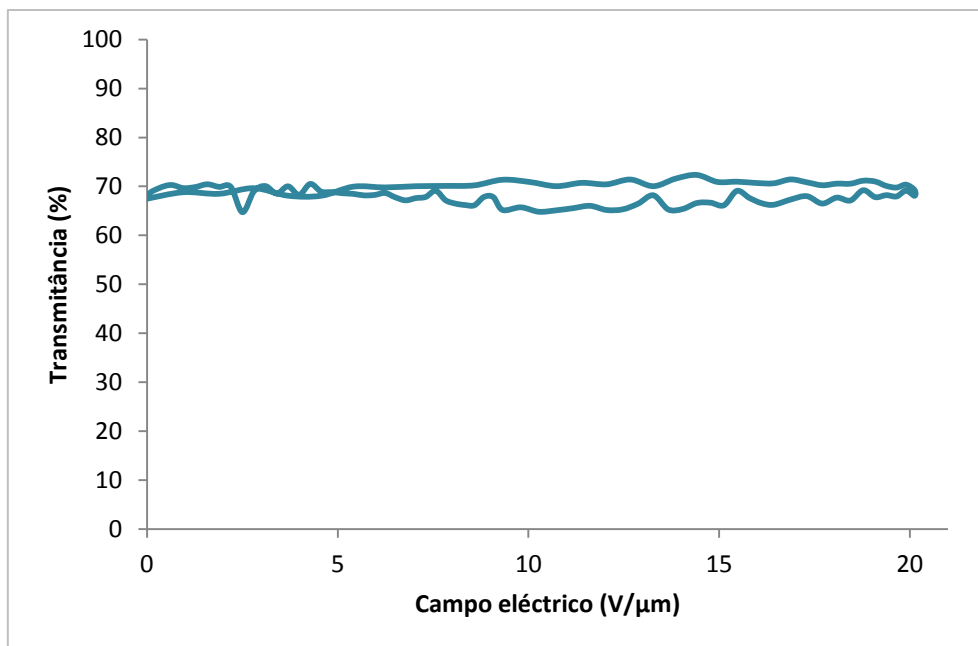


Figura 3.33: Resposta electro-óptica de PPGA (1% XDT) com 30/70 (p/p)

Assim, tal como previsto pela observação da célula, o sistema não apresenta resposta electro-óptica. A célula foi novamente observada por POM após o estudo electro-óptico e não se registando alterações provocadas pela aplicação do campo, (ver Anexo V, Tabela 6.7) sustentando assim as observações anteriores.

Perante estes resultados espera-se uma matriz polimérica com morfologia compacta e sem domínios de cristal líquido, idêntica à resultante da polimerização térmica deste sistema. Pelos estudos de SEM:

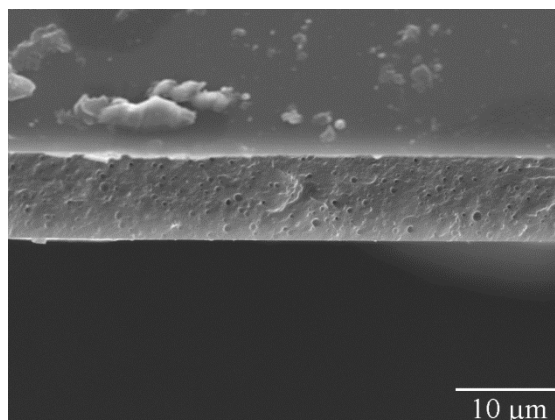
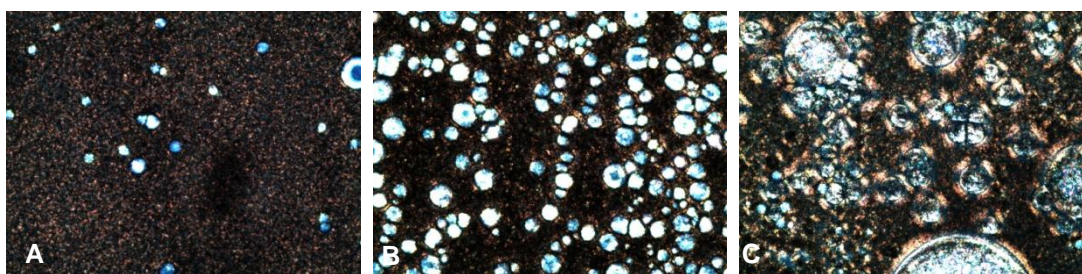


Figura 3.34: Imagens de SEM de PPGA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p). Ampliação 2000x

Assim, tal como esperado, a matriz polimérica apresenta uma textura compacta onde é visível a presença de apenas alguns domínios de cristal líquido.

Deste modo, é possível concluir que o PDLC formado a partir do monómero PPGA, quer via térmica quer via fotoquímica, não é indicado para as aplicações desejadas. Como referido anteriormente, a fraca solubilidade do E7 para este monómero poderá estar na origem das limitações observadas. No entanto, poderá ser aplicável a outros sistemas como, por exemplo, misturas com outros cristais líquidos ou numa mistura de monómeros (copolimerização).

As células de ITO contendo PEGDA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) e PEGDA (1% DMPA) + E7 com 30/70 (p/p) foram polimerizadas fotoquimicamente e, de seguida, observadas por POM. Nas figuras seguintes são apresentadas as imagens obtidas por POM das polimerizações com radiação UV de diferentes intensidades.



**Figura 3.35: Imagens de POM de PEGDA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) com polarizadores cruzados: sem filtro (A), filtro 10% (B) e filtro 1% (C)**



**Figura 3.36: Imagens de POM de PEGDA (1% DMPA) + E7 com 30/70 (p/p) com polarizadores cruzados: sem filtro (A), filtro 10% (B) e filtro 1% (C)**

Pelas imagens obtidas verifica-se uma dispersão homogénea do cristal líquido na matriz polimérica na presença dos dois iniciadores. Em ambos os iniciadores observa-se, tal como esperado, um aumento gradual dos domínios de cristal líquido com a diminuição da velocidade de polimerização, na Figura 3.35 é notória a diferença de tamanho dos domínios de E7 polimerizados fotoquimicamente sem filtro (A) e na presença de filtro de 1% (C) em ambos os casos.

Efectuou-se o estudo electro-óptico aplicando uma tensão eléctrica às células. Na Figura 3.37 é apresentado o estudo electro-óptico da polimerização iniciada com XDT sem filtro, a título de exemplo, pois em todas as células se observou o mesmo comportamento (ver Anexo V).

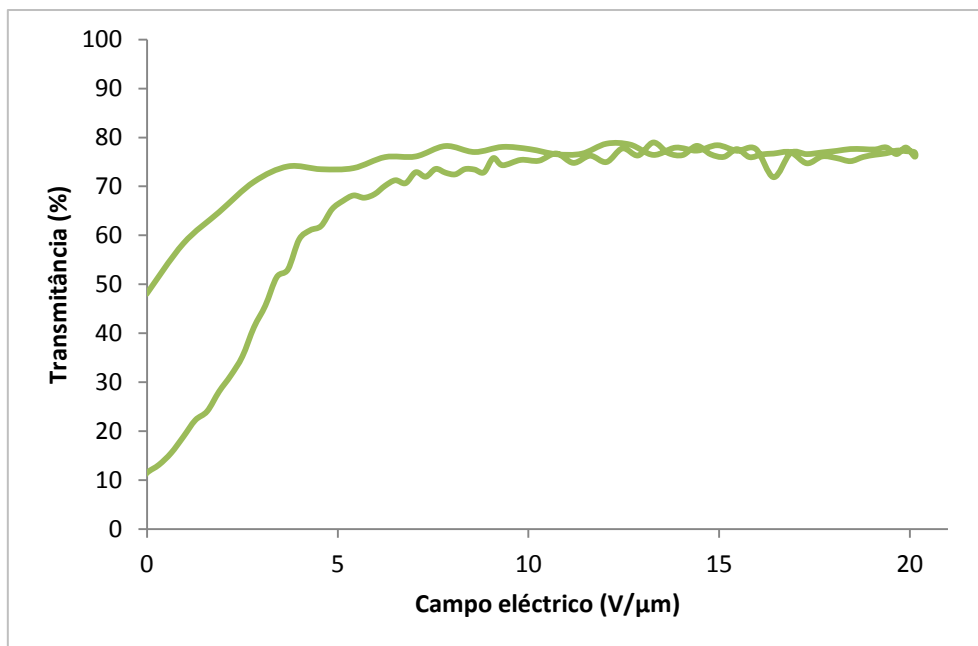


Figura 3.37: Resposta electro-óptica de PEGDA (1% XDT) com 30/70 (p/p)

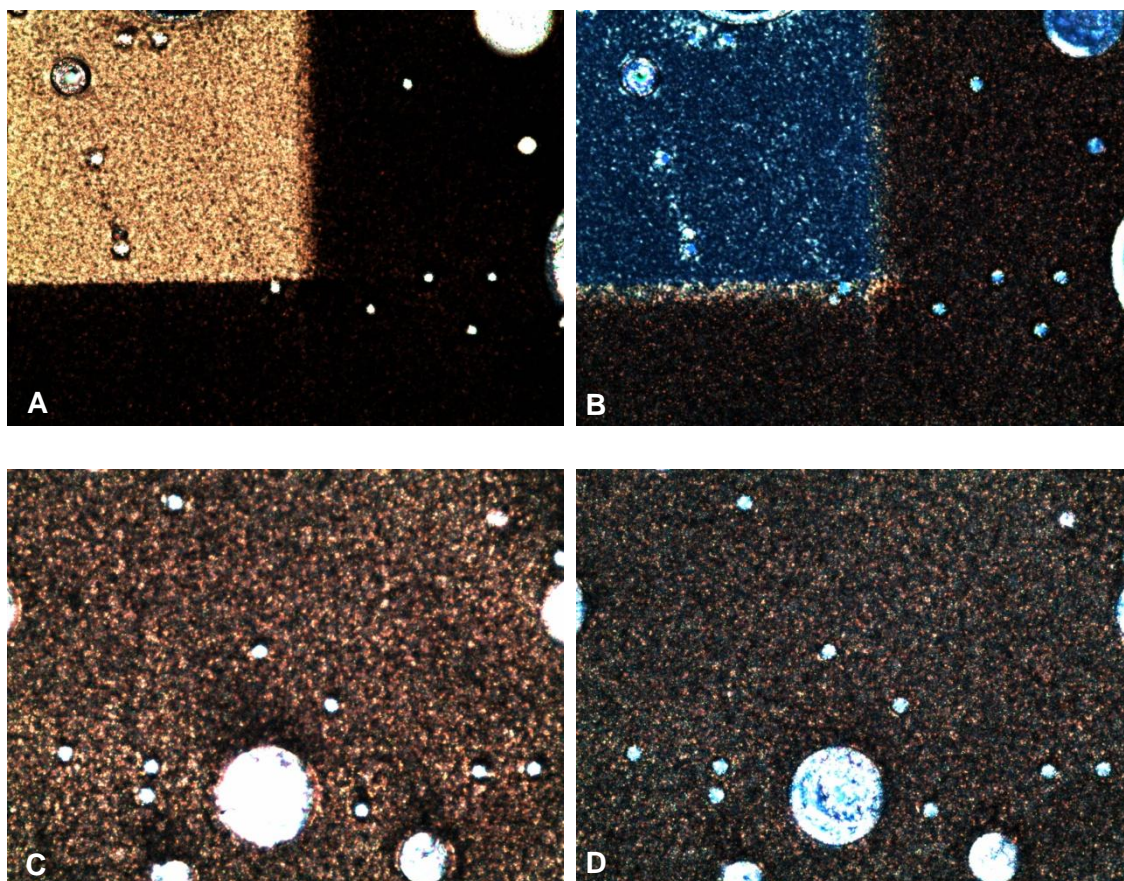
Pelo gráfico obtido verifica-se um aumento gradual de transmitância com a tensão aplicada (esta é tanto maior quanto maior a tensão aplicada). Inicialmente, o PDLC apresenta uma aparência opaca (baixa transmitância) e, por aplicação de tensão eléctrica, perde essa opacidade passando a um estado transparente por aplicação de tensão atingindo uma transmitância máxima acima de 70% para campos eléctricos a partir de 5 V/μm.

Após a remoção do campo o PDLC permanece transparente, com uma transmitância de 48%, o que significa que este dispositivo possui efeito de memória permanente, o qual foi determinado pela seguinte equação:

$$\text{Efeito de Memória (\%)} = \frac{T_{off} - T_0}{T_{on} - T_0} * 100 = \frac{48 - 11}{77 - 11} * 100 = 56\%$$

Observou-se, novamente, a célula no microscópio de luz polarizada de modo a confirmar o efeito de memória permanente detectado no estudo electro-óptico.





**Figura 3.38:** Imagens de POM de PEGDA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) após estudo electro-óptico (A e B) e após aquecimento (C e D). Ampliação 100x

Pelas imagens obtidas é visível o efeito de memória permanente detectado pelo estudo electro-óptico anterior, dado observar-se uma diferença significativa entre o centro da célula, onde é aplicado o campo eléctrico – a zona mais clara – (ver Figura 3.38 A e B), e a restante superfície da célula.

De modo semelhante ao observado na polimerização térmica deste sistema, o PDLC permanece transparente após a remoção do campo eléctrico, facto que indica que as moléculas de cristal líquido mantêm as suas posições alinhadas e que as interacções estabelecidas entre o cristal líquido e a matriz polimérica são fracas, como mostra a figura anterior. Ao aquecer a célula acima da temperatura de transição de  $T_{NI}$  do E7, as moléculas de cristal líquido desalinham-se eliminando o efeito de memória permanente existente (ver Figura 3.38 C e D), resultando no retorno ao estado opaco inicial.

Na tabela seguinte é apresentado um resumo dos resultados obtidos, sendo descritas as percentagens de efeito de memória permanente obtidas, o  $E_{90}$  (tensão necessária aplicar ao dispositivo para que este atinja 90% da transmitância máxima) e a

transmitância máxima. Em todos os ensaios realizados foi observado efeito de memória permanente e a sua eliminação por aquecimento (ver Anexo V).

Tabela 3.14: Resumo dos resultados obtidos para o iniciador XDT

PEGDA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p)	Intensidade de Radiação ( $N.h.v.s^{-1}$ )		
	$6,2 * 10^{-8}$	$6,2 * 10^{-9}$	$6,2 * 10^{-10}$
Transmitância máxima (%)	77	74	76
$E_{90}$ (V/ $\mu$ m)	6	5	8
Efeito de memória permanente (%)	56	40	31

Tabela 3.15: Resumo dos resultados obtidos para o iniciador DMPA

PEGDA (1% DMPA) + E7 com 30/70 (p/p)	Intensidade de Radiação ( $N.h.v.s^{-1}$ )		
	$6,2 * 10^{-8}$	$6,2 * 10^{-9}$	$6,2 * 10^{-10}$
Transmitância máxima (%)	75	75	70
$E_{90}$ (V/ $\mu$ m)	6,5	6	6
Efeito de memória permanente (%)	50	48	41

Os dispositivos de PDLC polimerizados com uma radiação UV de intensidade  $6,2 * 10^{-8} N.h.v.s^{-1}$  são os que apresentam melhor efeito electro-óptico, uma vez que possuem o maior valor de efeito de memória permanente e um  $E_{90}$  relativamente baixo.

Verifica-se que a utilização de diferentes iniciadores na polimerização fotoquímica não apresenta grandes diferenças nas respostas electro-ópticas dos dispositivos: em ambos observa-se uma diminuição do efeito de memória permanente à medida que o tempo de polimerização aumenta, sendo este feito mais visível no caso da polimerização iniciada por XDT.

Da observação por POM destes sistemas (ver Figura 3.35), verifica-se, tal como esperado, um aumento gradual dos domínios de cristal líquido à medida que a velocidade de reacção diminui. No entanto, o efeito de memória também diminui indicando a existência de uma forte ancoragem entre o cristal líquido e a matriz polimérica, característica de domínios de menor dimensão.

De forma a melhor compreender estes resultados as células foram observadas por SEM.

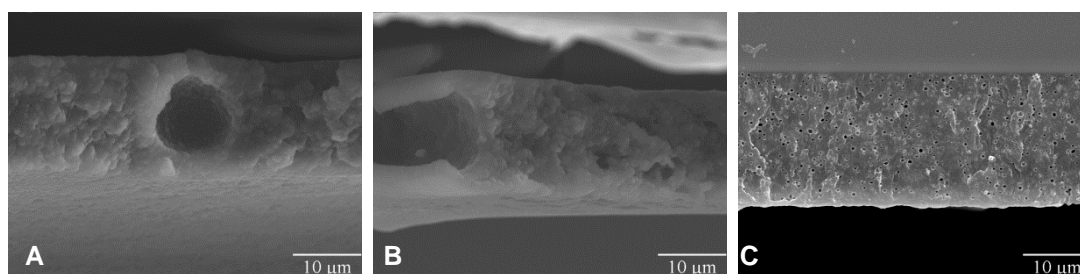


Figura 3.39: Imagens de SEM de PEGDA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado sem filtro (A), filtro 10% (B) e filtro 1% (C). Ampliação 2000x

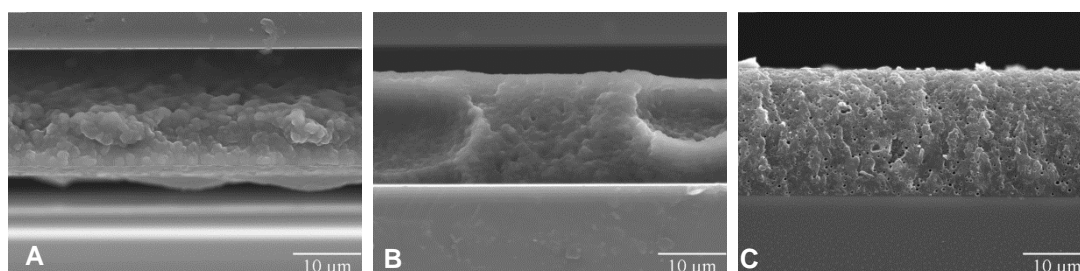


Figura 3.40: Imagens de SEM de PEGDA (1% DMPA) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado sem filtro (A), filtro 10% (B) e filtro 1% (C). Ampliação 2000x

Pelas imagens de SEM verifica-se uma diminuição do tamanho de micro-domínio com a diminuição da velocidade de polimerização (ver Figura 3.40 de A para C).

Tal como na polimerização térmica, verifica-se que o tipo morfologia da matriz é influenciado pela velocidade da reacção: na Figura 3.39 e Figura 3.40 observa-se uma morfologia do tipo *Polymer Ball*, alterando para uma morfologia com micro-domínios isolados característicos de uma morfologia do tipo *Swiss Cheese* (C).

Perante estes resultados, conclui-se que cinéticas de polimerização mais rápidas originam morfologias do tipo *Polymer Ball*, onde os micro-domínios apresentam um tamanho superior quando comparado com micro-domínios correspondentes a uma morfologia do tipo *Swiss Cheese* (observada para as cinéticas lentas). Estas observações não estão de acordo com o descrito na literatura, no entanto a comparação dos domínios formados com base em morfologias distintas pode não ser precisa, uma vez que a dispersão do cristal líquido em cada uma também por si é diferente. Para compreender melhor estes resultados seria necessário um estudo numa gama de temperatura mais vasta.

Pelos valores de efeito de memória permanente obtidos pode-se concluir que aumentam com o aumento da velocidade de polimerização, o que indica que este efeito não depende unicamente da dimensão do micro-domínio de cristal líquido formado.

O desempenho de um filme de PDLC depende de vários factores, entre os quais da velocidade de polimerização, contudo esta dependência não é clara perante os resultados obtidos.

Após a análise dos compósitos formados e das correspondentes respostas electro-ópticas, verifica-se que a polimerização fotoquímica apresenta características mais favoráveis em relação à polimerização térmica, sendo um processo mais rápido e pelo qual é possível obter PDLCs com características essenciais (opacidade/transparência e baixa tensão eléctrica necessária para comutar entre estados) para fins industriais.

Para todos os ensaios realizados, os filmes preparados a partir do monómero PEGDA apresentam efeito de memória permanente, o que torna este monómero o mais indicado para trabalhos futuros com vista à sua potencial aplicação em dispositivos de armazenamento óptico de dados.



## 4 Conclusões e Trabalhos Futuros

Este trabalho revela que a velocidade de polimerização e, consequentemente o tamanho de micro-domínio de cristal líquido formado, tem influência no desempenho dos dispositivos de PDLC. No entanto, outros factores (concentração de cristal líquido, uniformidade dos domínios dispersos na matriz, energia de ancoragem, propriedades físicas da matriz polimérica) são necessários ter em conta para melhor compreender a dinâmica destes dispositivos.

De um ponto de vista cinético um processo de separação de fases lento dá origem a domínios de cristal líquido de tamanho superior, como confirmado pela polimerização térmica do compósito PEGDA. Com base nesses resultados foi também possível estabelecer uma gama de temperatura óptima, entre 65 e 80 °C, à qual os PDLCs apresentam o efeito electro-óptico desejado, como o observado para o dispositivo composto por PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado a 80 °C que apresenta um efeito de memória permanente de, aproximadamente, 70% para um valor de  $E_{90}$  de 6 V/ $\mu$ m.

Para aplicação na indústria, o processo fotoquímico apresenta mais-valias relativamente ao processo térmico, ao ser um processo extremamente rápido (na ordem dos minutos ao invés de horas) e pelo efeito electro-óptico apresentado (efeito de memória permanente para valores de  $E_{90}$  baixos).

As observações da estrutura da matriz polimérica por SEM revelaram uma dependência desta com a velocidade de reacção, observando-se uma morfologia do tipo *Polymer Ball* (domínios grandes) para cinéticas rápidas, e uma morfologia com pequenos micro-domínios isolados característicos do tipo *Swiss Cheese* para cinéticas mais lentas. A comparação do tamanho dos micro-domínios formados não é precisa, pois a fase de cristal líquido na morfologia do *Polymer Ball* não se encontra completamente confinada num espaço isolado (ao contrário da morfologia do tipo *Swiss Cheese*).

No entanto, a mudança de morfologia não afecta o desempenho electro-óptico dos PDLCs, verificando-se em ambos os casos efeito de memória permanente, o que poderá indicar que este efeito não depende unicamente da dimensão do micro-domínio formado mas de outros factores como, por exemplo, da ancoragem estabelecida entre o cristal líquido e o polímero. De modo a complementar estes

resultados, e no sentido de estabelecer uma possível relação entre o efeito de memória permanente e a morfologia da matriz polimérica, serão necessários trabalhos posteriores nesse sentido.

Para novas aplicações no âmbito de dispositivos de armazenamento óptico de dados (referido na secção 1.7), o monómero PEGDA é o mais apropriado devido ao efeito de memória permanente apresentado, dado ser energeticamente mais económico uma vez que necessita apenas de energia para transitar de um estado OFF para um estado ON, permanecendo neste estado sem requerer energia.

Os PDLCs compostos por PPGA não possuem resposta electro-óptica, o que poderá estar relacionado com a fraca solubilidade deste monómero com o cristal líquido E7. De modo a contornar esta limitação, este monómero poderia ser utilizado em misturas contendo agentes tensioactivos. No entanto, a presença destes agentes poderá interferir na ancoragem do cristal líquido ao polímero condicionando os estudos electro-ópticos realizados. Os dispositivos formados a partir de uma mistura de monómeros (a onde poderia ser utilizado o PPGA) poderão originar matrizes poliméricas com morfologias complexas (de elevada reticulação) conferindo as propriedades electro-ópticas desejadas.

## 5 Bibliografia

- (1) Stegemeyer, H., *Phase Types, Structures and Chemistry of Liquid Crystals*, New York: Springer, 1994.
- (2) Martins, A. F., *Os cristais líquidos. Ciências*, 1991.
- (3) Collings, P. J., *Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter*, Princeton University Press, 2002.
- (4) Singh, S., D. A., *Liquid Crystals: Fundamentals*, World Scientific Publishing, 2002.
- (5) Senyuk, B., *Liquid Crystals: a Simple View on a Complex Matter*, <http://dept.kent.edu/spie/liquidcrystals/index.html>, 2011.
- (6) Neto, A. M. F. S. R. A., *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural*, Oxford University Press: 2005.
- (7) Almeida, P. L., *Estudo e optimização de um novo dispositivo electro-óptico tipo PDLC*, Lisboa, 2003.
- (8) Qaddoura, M. A., Belfield, K. D. Synthesis, Characterization and Texture Observations of Calamitic Liquid Crystalline Compounds, *IJMS* 2009, 10, 4772-4788.
- (9) Schadt, M. Liquid Crystal Materials and Liquid Crystal Displays, *Annual Review of Materials Science* 1997, 27, 305-379.
- (10) Rabilloud, G., *High-Performance Polymers: Chemistry and Applications*, Editions TECHNIP, Paris, 2000.
- (11) Khoo, I.-C, Wu, S.-T, *Optical Properties of Liquid Crystals*, World Scientific, 1993.
- (12) Warlimont, H., *Liquid Crystals*, Springer, Germany, 2005.
- (13) Ana R.E.Brás, Sara Henriques, Teresa Casimiro, Ana Aguiar-Ricardo, João Sotomayor, Jorge Caldeira, Celina Santos, Madalena Dionísio, Characterization of a Nematic Mixture by Reversed-Phase HPLC and UV Spectroscopy: Application to Phase Behavior Studies in Liquid Crystal-CO<sub>2</sub> Systems, *Liquid Crystals*, 2008.
- (14) Bedjaoui, L., Gogibus, N., Ewen, B., Pakula, T., Coqueret, X., Benmouna, M., Maschke, U. Preferential Solvation of the Eutectic Mixture of Liquid Crystals E7 in a Polysiloxane, *Polymer* 2004, 45, 6555-6560.
- (15) Lee, Jiun-Haw, D. N. L., S.-T. W., *Liquid Crystal Displays*, Wiley, UK, 2008.
- (16) Ingo Dierking, *States of Matter*, Wiley, UK, 2003.

## Bibliografia

- (17) Kent State University, Liquid crystal institute. <http://www.lci.kent.edu/lcphotosneubert.html> . 2011.
- (18) Collings, P. J. a. M. H., *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*, 1997.
- (19) S.M.Kelly, M. O., *Liquid Crystal for Electro-Optic Applications*, UK, 2000.
- (20) Demus, D., *Optical Properties*, Wiley, 1999.
- (21) Gil da Costa Marques, *Física: Tendências e Perspectivas*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2005.
- (22) Deng-Ke Yang, S.-T. W., *Effects of Electric Field on Liquid Crystals*, John Wiley & Sons, USA, 2006.
- (23) Benmouna, R., Benmouna, M. Thermophysical and Phase Properties of Polymer/Liquid Crystal Systems: Theoretical Aspects and Experimental Examples, *Journal of Chemical and Engineering Data* 2010, 55, 1759-1767.
- (24) Introduction to Polymer-Dispersed Liquid Crystals. <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/pdlc/intro/intro.htm>, 2011.
- (25) Birenda Bahadur, *Polymer Dispersed Liquid Crystal Displays*, World Scientific, 1990.
- (26) Coates, D., Polymer-Dispersed Liquid Crystals, *Journal of Materials Chemistry* 1995, 5, 2063-2072.
- (27) Malik, P., Raina, K. K. Droplet Orientation and Optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystal Composite Films, *Optical Materials* 2004, 27, 613-617.
- (28) He, J., Yan, B., Yu, B., Wang, S., Zeng, Y., Wang, Y., The Effect of Molecular Weight of Polymer Matrix on Properties of Polymer-Dispersed Liquid Crystals, *European Polymer Journal* 2007, 43, 2745-2749.
- (29) Kyu, T., Chiu, H. W. Morphology Development During Polymerization-Induced Phase Separation in a Polymer Dispersed Liquid Crystal, *Polymer* 2001, 42, 9173-9185.
- (30) Drazaic, P. S., *Liquid Crystal Dispersions*, 1995.
- (31) MacChione, M., Cupelli, D., Filpo, G. D., Nicoletta, F. P., Chidichimo, G., Morphology and Electro-Optical Properties of Reverse Mode Polymer Dispersed Liquid Crystals, *Liquid Crystals* 2000, 27, 1337-1341.
- (32) Jinwoo Han, Study of Memory Effects in Polymer Dispersed Liquid Crystal Films, *Journal of Korean Physical Society*, 2006.
- (33) Bulgakova, S., Mashin, A., Kazantseva, I., Kashtanov, D., Jones, M., Tsepkov, G., Korobkov, A., Nezhdanov, A., Influence of the Composition of the Polymer Matrix on the Electrooptical Properties of Films With a Dispersed Liquid Crystal, *Russian Journal of Applied Chemistry* 2008, 81, 1446-1451.



- (34) Wonsool, A. e. K. H., Temperature Effects on LC Droplets Formation of PDLC Films With Thermoplastic Matrix, *Korea Polymer Journal*, 1999.
- (35) Rodrigues Máira R., Neumann Miguel G., Fotopolimerização: Princípios e Métodos, *Polímeros*, 2003.
- (36) Odian, G., *Radical Chain Polymerization*, Wiley, 2004.
- (37) Nowers, J. R., Narasimhan, B., The Effect of Interpenetrating Polymer Network Formation on Polymerization Kinetics in an Epoxy-Acrylate System, *Polymer* 2006, 47, 1108-1118.
- (38) J.M.G.Cowie, *Polymer: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 1991.
- (39) Drzaic, P. S., Reorientation Dynamics of Polymer Dispersed Nematic Liquid Crystal Films, *Liquid Crystals* 2006, 33, 1286-1296.
- (40) Kannurpatti, A. R., Lu, S., Bunker, G. M., Bowman, C. N., Kinetic and Mechanistic Studies of Iniferter Photopolymerizations, *Macromolecules* 1996, 29, 7310-7315.
- (41) Kannurpatti, A. R., Anderson, K. J., Anseth, J. W., Bowman, C. N., Use of "Living" Radical Polymerizations to Study the Structural Evolution and Properties of Highly Crosslinked Polymer Networks, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1997, 35, 2297-2307.
- (42) Instec Inc. <http://www.instec.com/> , 2011.
- (43) Nicolet Thermo. <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf> , 2011.
- (44) Choe, Y., Park, S.; Kim, W., Park, D., Photopolymerization of Thermoplastic Polyurethane/Acrylate Blends, *Korean Journal of Chemical Engineering* 2005, 22, 750-754.
- (45) Lee, T. Y., Roper, T. M., Jonsson, E. S., Kudyakov, I., Viswanathan, K., Nason, C., Guymon, C. A., Hoyle, C. E., The Kinetics of Vinyl Acrylate Photopolymerization, *Polymer* 2003, 44, 2859-2865.
- (46) Nikon MicroscopyU.  
<http://www.microscopyu.com/articles/polarized/polarizedintro.html>, 2011.
- (47) Choe, Y., Estimating Diffusion-Controlled Reaction Parameters in Photoinitiated Polymerization of Dimethacrylate Macromonomers, *Macromolecular Research* 2003.



## 6 Anexos

### 6.1 Anexo I

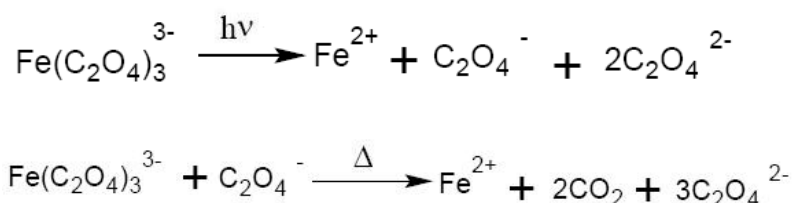
#### Actinometria Química

A actinometria química permite determinar o fluxo de fotões para um sistema, através do rendimento quântico de uma reacção fotoquímica a um determinado comprimento de onda,  $\lambda$ . Para tal, é necessário conhecer com precisão o rendimento quântico da reacção.

O rendimento quântico,  $\Phi$ , permite quantificar a velocidade de uma reacção e, consequentemente, o cálculo do fluxo de fotões sendo definido por:

$$\phi = \frac{\text{número de moléculas que reagiram por unidade de tempo}}{\text{número de fotões absorvidos por unidade de tempo}}$$

O actinómetro Oxalato de Ferro foi escolhido para este trabalho pela sua simplicidade de utilização e pela ampla gama de comprimentos de onda (254 nm e 500 nm). Após a incidência da luz a amostra de Oxalato de Ferro decompõe-se segundo as seguintes reacções:



A quantidade de iões de ferro formados durante a irradiação é calculada pela formação de um complexo colorido de fenantrolina ( $\varepsilon = 11100 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  e  $\lambda_{\text{máx}} = 510 \text{ nm}$ ).

Seguiu-se o procedimento da actinometria química seguinte:

1. 3 ml da solução de  $\text{Fe(III)(C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  (0,06 M) são irradiados durante 0 s, 15 s, 30 s e 45 s;

2. 2 ml da solução irradiada são misturados com 1 ml da solução tampão de acetato (1 M) e com 2 ml de fenantrolina (0,1% (w/w) em água) e perfaz-se o volume até 25 ml com água destilada;
3. Deixa-se as soluções a repousar cerca de 60 min, faz-se uma diluição de 1:10 e de seguida é medida a absorvância.

A intensidade da radiação é calculada de acordo com a expressão:

$$I_0^\lambda = F^\lambda * \frac{\Delta A^{510}}{\Delta t} N.h.v.min^{-1}$$

onde,  $F^\lambda = 2,775 * 10^{-6}$  para um comprimento de onda de 366 nm.

Tabela 6.1: Resultados da actinometria química

Tempo de Irradiação (s)	Absorvância	$\Delta A^{510}$
15	0,084	0,78
30	0,095	0,89
45	0,151	1,45

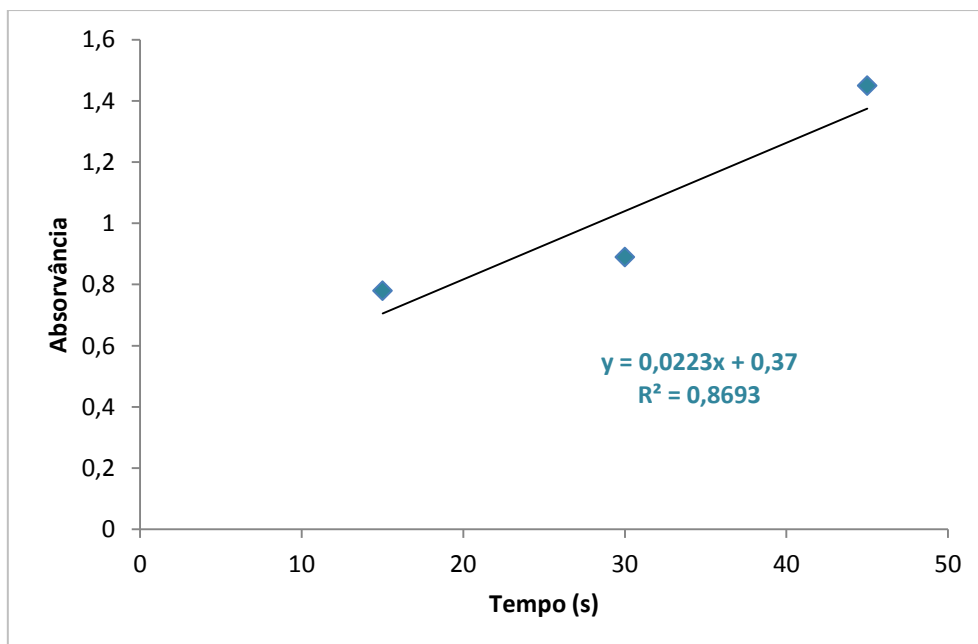


Figura 6.1: Representação gráfica de Absorvância vs Tempo

Donde,  $I_0^\lambda = 6,188 * 10^{-8} N.h.v.s^{-1} = 3,713 * 10^{-6} N.h.v.min^{-1}$ .

## 6.2 Anexo II

### Determinação da viscosidade

Tabela 6.2: Resultados de viscosidade

Amostra	Viscosidade (mPa.s)
PPGA	101
PEGDA	90

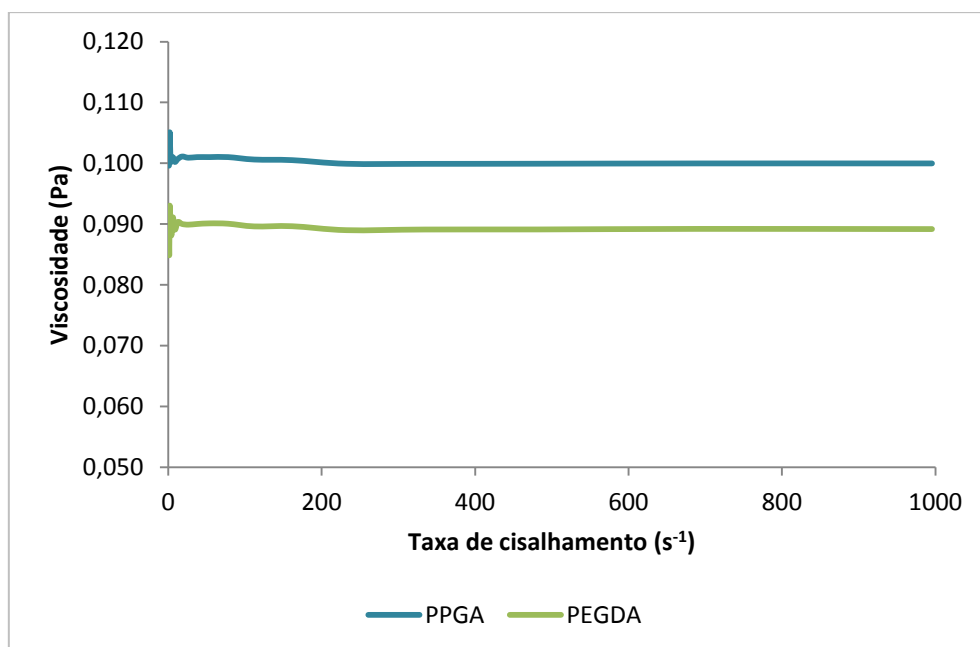
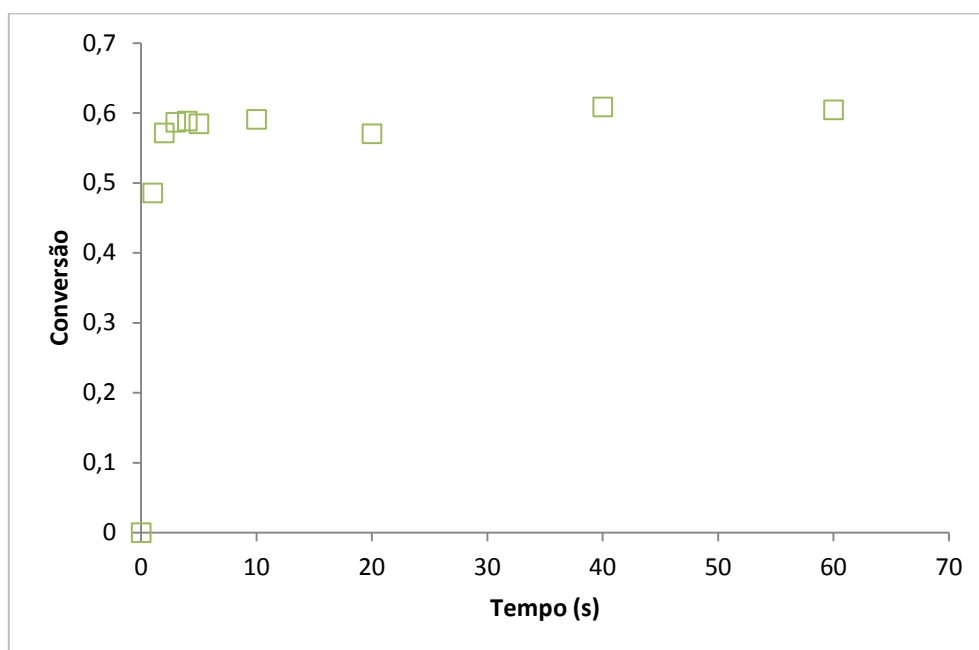


Figura 6.2: Representação gráfica de viscosidade vs taxa de cisalhamento

## 6.3 Anexo III

### Polimerização Fotoquímica

Perfil de conversão obtido para o ensaio da polimerização fotoquímica sem filtro do sistema PEGDA (1% DMPA):



**Figura 6.3: Conversão de PEGDA (1% DMPA) polimerizado fotoquimicamente**

Perfil de conversão obtido para o ensaio de polimerização fotoquímica na presença do filtro com transmitância de 10% da radiação emitida, do sistema PEGDA (1% DMPA):

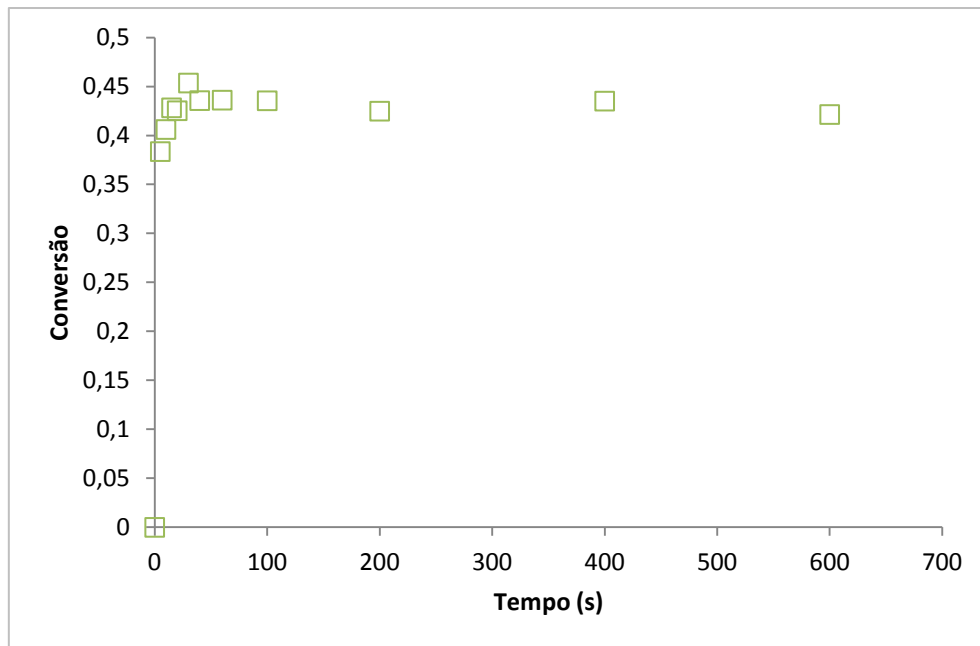


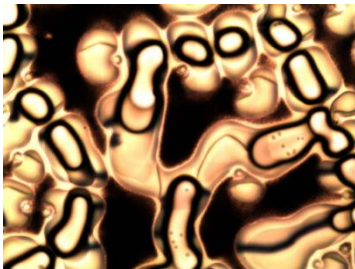
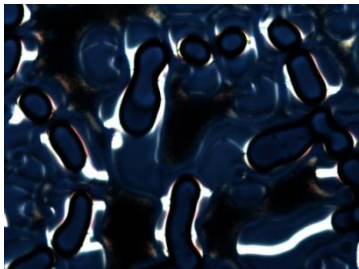
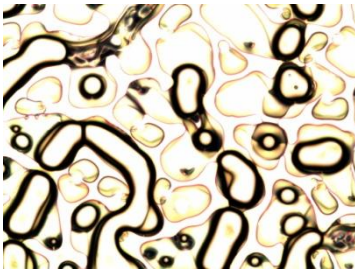
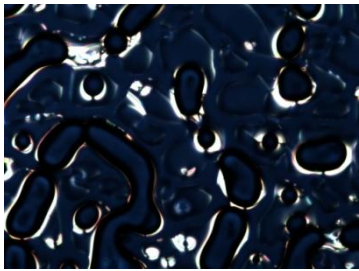
Figura 6.4: Conversão de PEGDA (1% DMPA) polimerizado com filtro de 10%

## 6.4 Anexo IV

### Estudo electro-óptico:

Sistema PPGA (1% AIBN) + E7 com 50/50 (p/p)

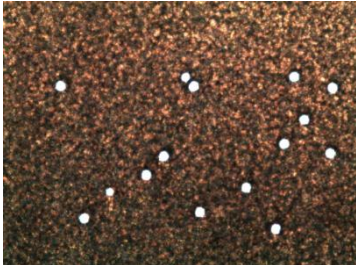
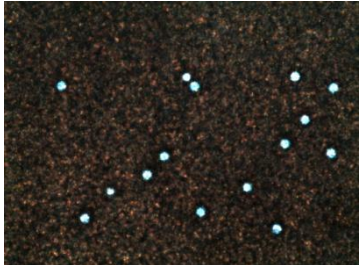
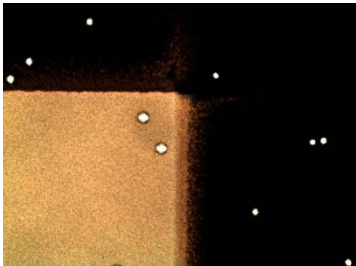
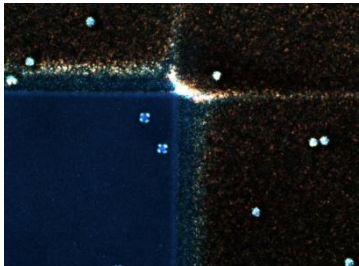
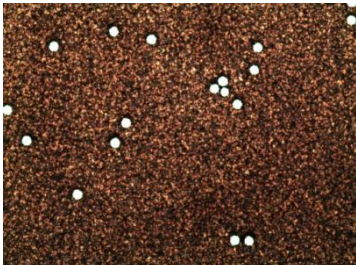

Tabela 6.3: Imagens de POM de PPGA (1% AIBN) + E7 com 50/50 (p/p). Ampliação 100x

	Polarizadores alinhados	Polarizadores cruzados
Após polimerização		
Após estudo electro-óptico		



Sistema PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p)

Tabela 6.4: Imagens de POM de PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado a 55 °C. Ampliação 100x

	Polarizadores alinhados	Polarizadores cruzados
Após polimerização		
Após estudo electro-óptico		
Após aquecimento		

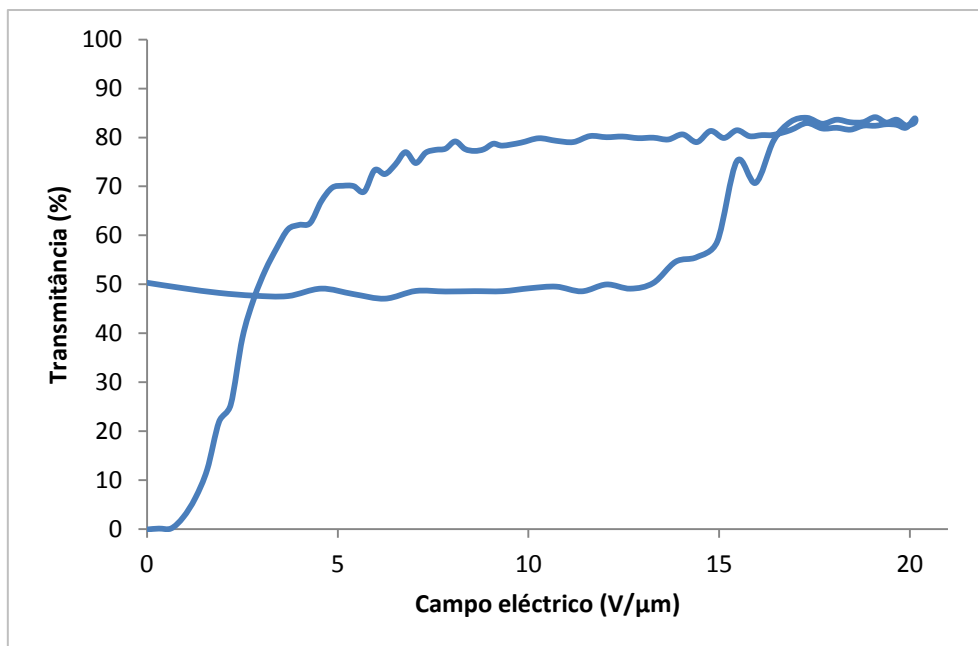


Figura 6.5: Reposta electro-óptica do PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado a 55 °C

Tabela 6.5: Imagens de POM de PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizada a 80 °C. Ampliação 100x

	Polarizadores alinhados	Polarizadores cruzados
Após polimerização		
Após estudo electro-óptico		
Após aquecimento		

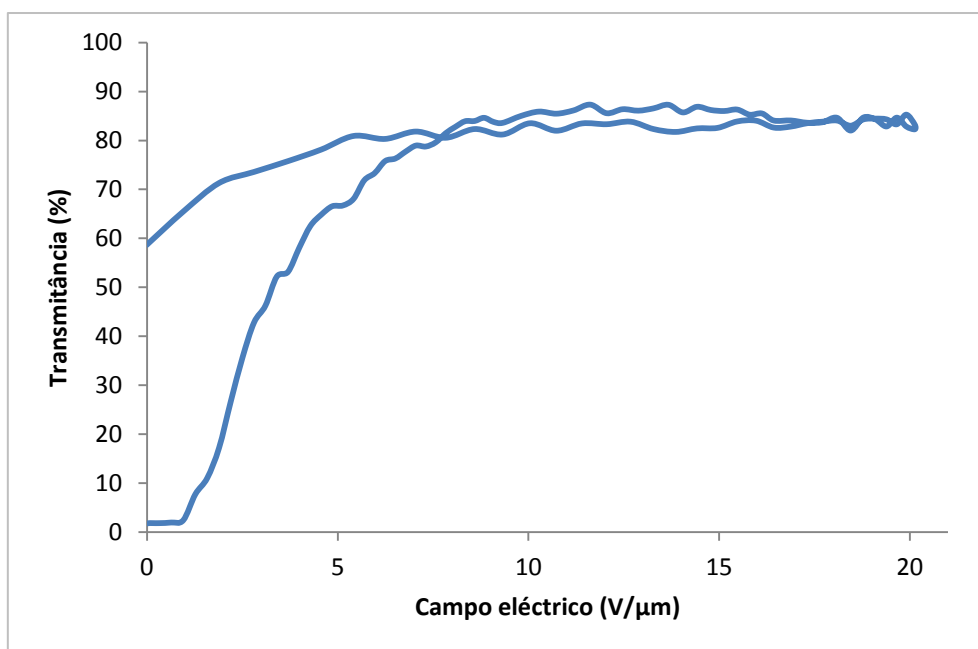


Figura 6.6: Resposta electro-óptica de PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado a 80 °C

Tabela 6.6: Imagens de POM de PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizada a 90 °C. Ampliação 100x

	Polarizadores alinhados	Polarizadores cruzados
Após polimerização		
Após estudo electro-óptico		
Após aquecimento		

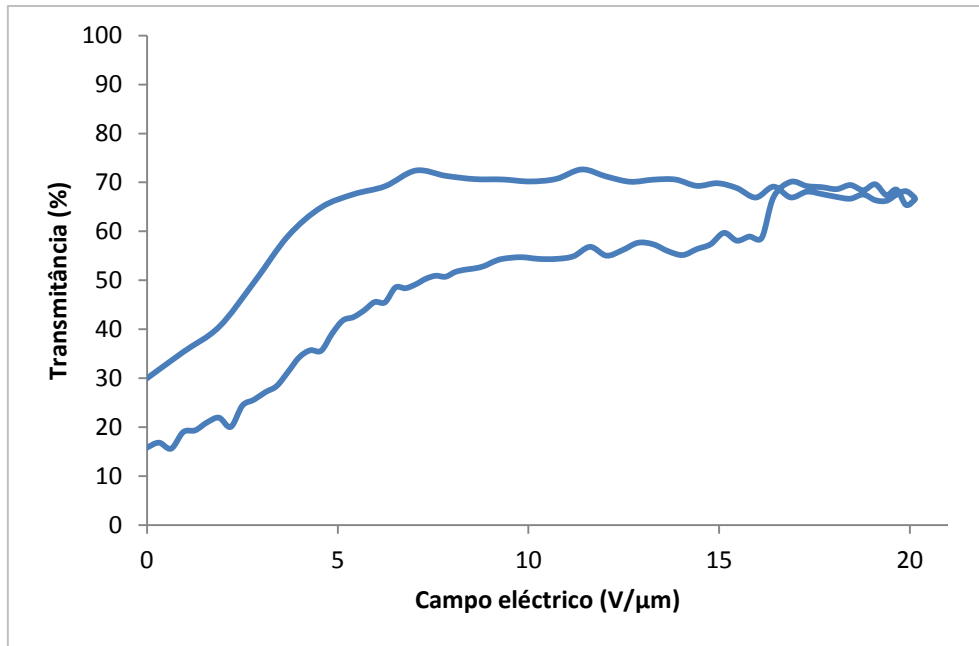


Figura 6.7: Resposta electro-óptica de PEGDA (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado a 90 °C

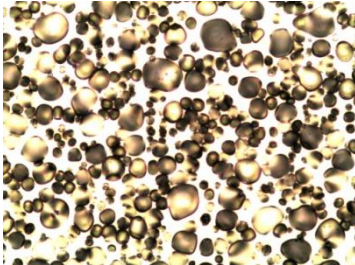
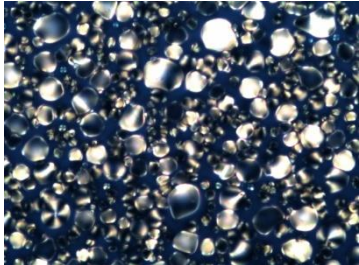
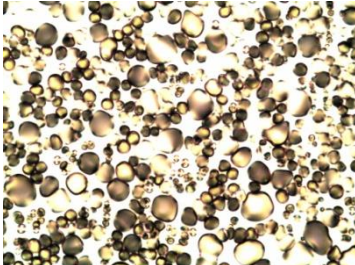
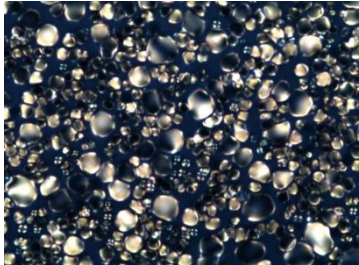


## 6.6 Anexo V

### Estudo electro-óptico

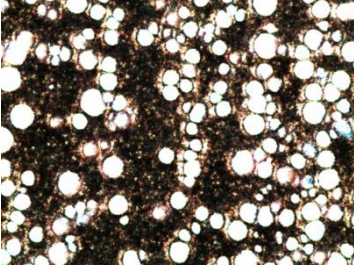
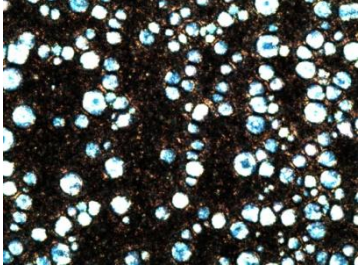
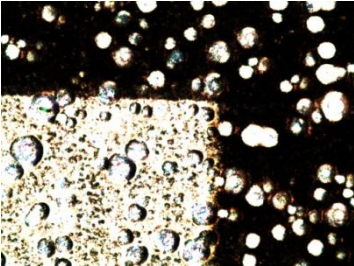
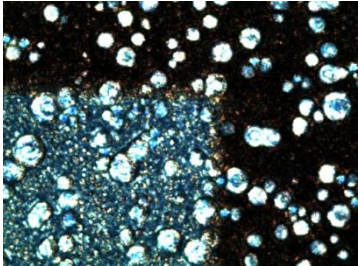
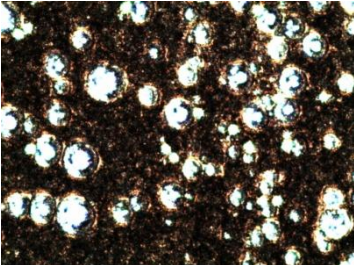
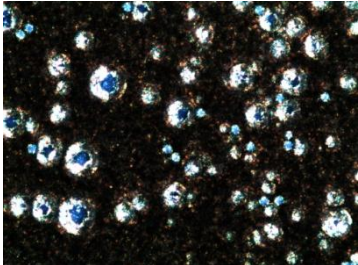
Sistema PPGA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p)

**Tabela 6.7:Imagens de POM de PPGA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizada fotoquimicamente. Ampliação 100x**

	Polarizadores alinhados	Polarizadores cruzados
Após polimerização		
Após estudo electro-óptico		

Sistema PEGDA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p)

Tabela 6.8: Imagens de POM de PEGDA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado com filtro 10%.  
Ampliação 100x

	Polarizadores alinhados	Polarizadores cruzados
Após polimerização		
Após estudo electro-óptico		
Após aquecimento		

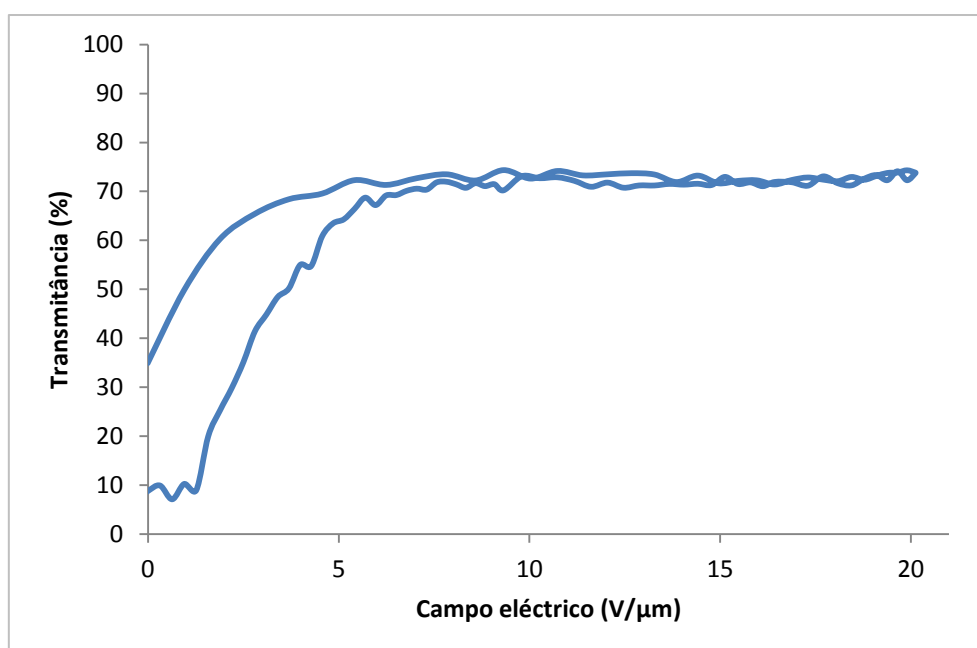


Figura 6.8: Resposta electro-óptica de PEGDA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado com filtro 10%

Tabela 6.9: Imagens de POM de PEGDA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado com filtro 1%. Ampliação 100x

	Polarizadores alinhados	Polarizadores cruzados
Após polimerização		
Após estudo electro-óptico		
Após aquecimento		

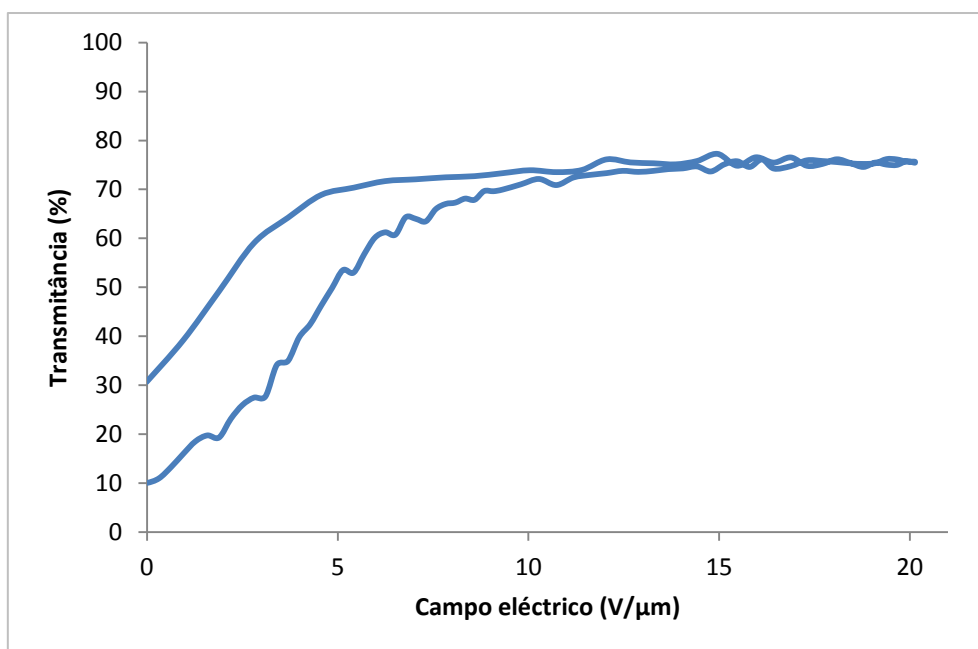
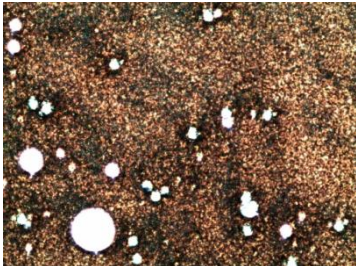
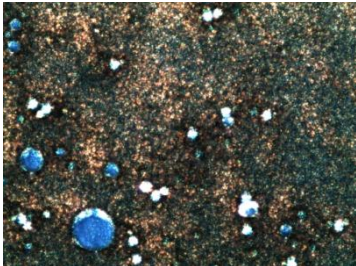
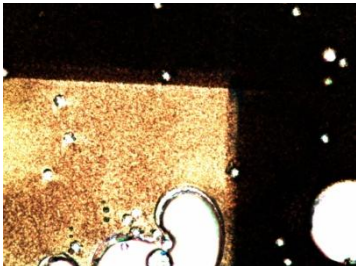
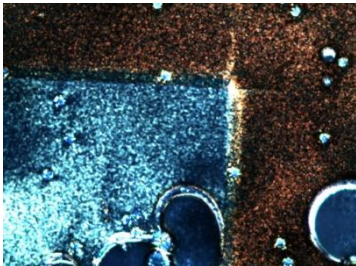
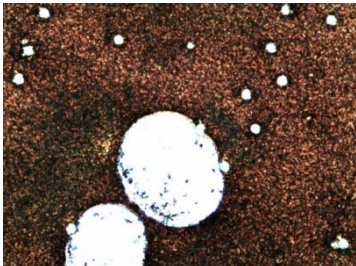
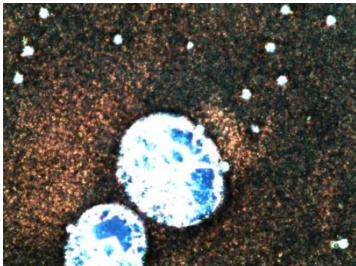


Figura 6.9: Resposta electro-óptica de PEGDA (1% XDT) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado com filtro 1%



Sistema PEGDA (1% DMPA) + E7 com 30/70 (p/p)

Tabela 6.10: Imagens de POM de PEGDA (1% DMPA) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado fotoquimicamente. Ampliação 100x

	Polarizadores alinhados	Polarizadores cruzados
Após polimerização		
Após estudo electro-óptico		
Após aquecimento		

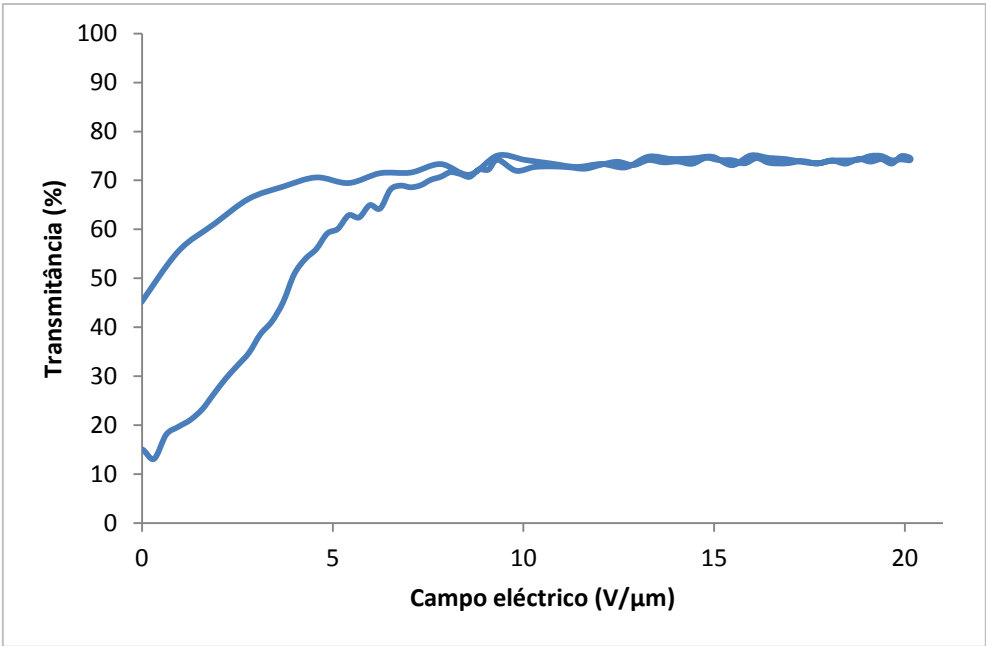


Figura 6.10: Resposta electro-óptica de PEGDA (1% DMPA) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado fotoquimicamente

Tabela 6.11: Imagens de POM de PEGDA (1% DMPA) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado com filtro 10%. Ampliação 100x

	Polarizadores alinhados	Polarizadores cruzados
Após polimerização		
Após estudo electro-óptico		
Após aquecimento		



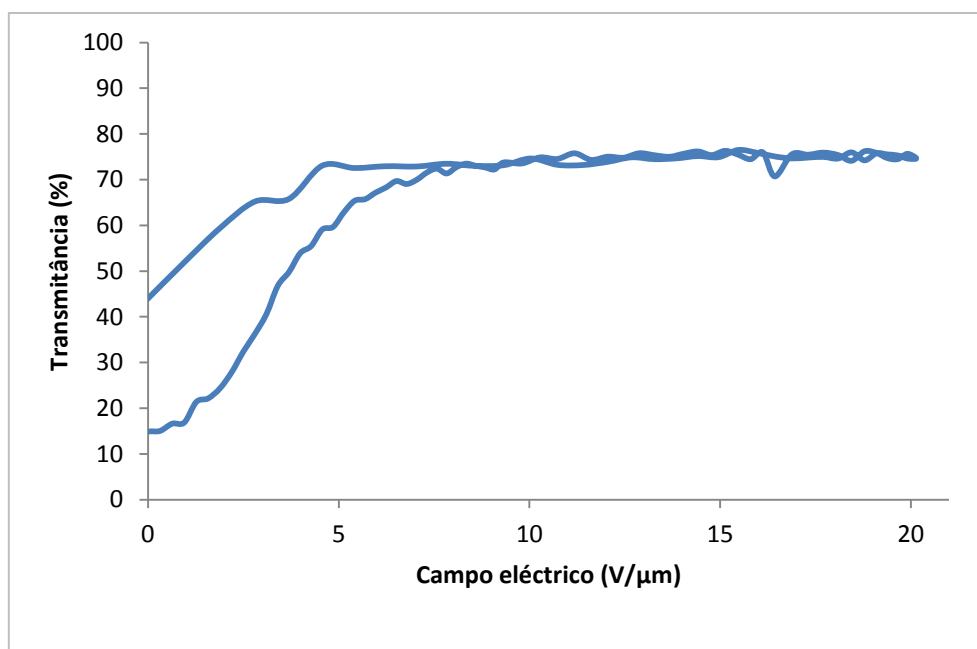


Figura 6.11: Resposta electro-óptica de PEGDA (1% DMPA) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado com filtro 10%

Tabela 6.12: Imagens de POM de PEGDA (1% DMPA) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado com filtro 1%. Ampliação 100x

	Polarizadores alinhados	Polarizadores cruzados
Após polimerização		
Após estudo electro-óptico		
Após aquecimento		

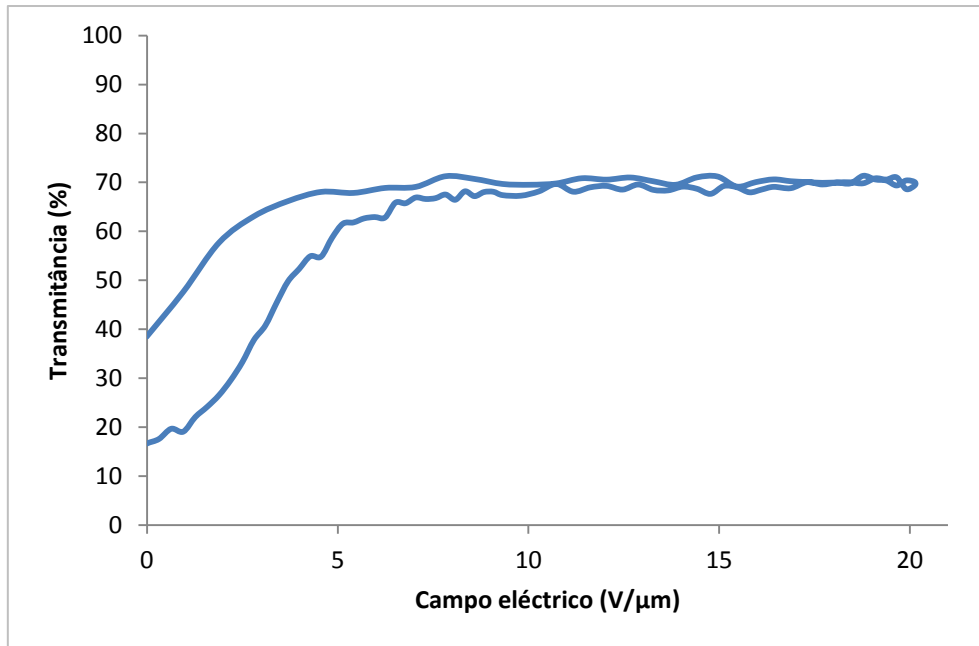


Figura 6.12: Resposta electro-óptica de PEGDA (1% DMPA) + E7 com 30/70 (p/p) polimerizado com filtro 1%